UNIVERSITE DE LAUSANNE FACULTE DES SCIENCES

L'EXTRACTION LIQUIDE ET LA SEPARATION DES NITRATES DE TERRES RARES PAR LE TRI-n-BUTYLPHOSPHATE

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

MARC TREBOUX

chimiste diplômé de l'Université de Lausanne

1975

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck

1978

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546816_0081

UNIVERSITE DE LAUSANNE FACULTE DES SCIENCES

L'EXTRACTION LIQUIDE ET LA SEPARATION DES NITRATES DE TERRES RARES PAR LE TRI-n-BUTYLPHOSPHATE

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

MARC TREBOUX

chimiste diplômé de l'Université de Lausanne

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck

1978

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM Professeur Georges BRUNISHOLZ, directeur de thèse

M. Raymond ROULET, professeur-assistant, expert

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

M. Marc TREBOUX, chimiste diplômé de l'Uversité de Lausanne,

intitulée "L'EXTRACTION LIQUIDE ET LA SEPARATION DES NITRATES DE TERRES RARES PAR LE TRI-n-BUTYLPHOSPHATE"

Lausanne, le 17 mars 1975

pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Prof. Pierre FESCHOTTE

UNIV. LEIDEN BIBL.

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne de novembre 1970 à septembre 1973.

J'exprime à mon Directeur de thèse

Monsieur le Professeur Dr Georges BRUNISHOLZ

tous mes remerciements et toute ma reconnaissance pour les conseils et l'intérêt qu'il a accordé à ce travail ainsi que pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.

TABLE DES MATIERES

I Introduction

1.1. Généralités sur les terres rares

1.2. La séparation des terres rares

1.3. But du travail

II Partie théorique

2.1. L'extraction liquide-liquide

2.1.1. Principe

2.1.2. Classification des systèmes d'extraction

2.1.3. L'extraction par solvatation

2.2. L'extraction par les esters phosphorés neutres

2.2.1. Système extractant - diluant

2.2.2. Influence du relargant

2.2.3. Influence mutuelle des substances extraites

2.3. Propriétés du TBP

2.4. L'extraction des terres rares par le TBP

2.4.1. Nature du complexe extrait

2.4.2. La séparation des terres rares

III Partie expérimentale

3.1. Généralités

3.1.1. Réactifs utilisés

3.1.2. Préparation des nitrates de terres rares

3.1.3. Technique de travail

3.1.4. Méthodes d'analyse

3.1.5. Présentation des résultats : symboles et abréviations

3.1.6. Incertitudes sur les résultats

3.2. Influence du diluant sur l'extraction et la séparation des terres rares

3.2.1. Système TBP - MIBC

3.2.2. Système TBP - kérosène

3.2.3. Influence de divers diluants oxygénés sur le couple La/Y

3.3. Influence de la proportion relative de La et Y sur la séparation du mélange

3.4. Influence du type relargant

3.5. Influence de l'acidité de la phase aqueuse

3.5.1. Système TBP - kérosène

3.5.2. Système TBP - MIBC

IV Discussion des résultats

4.1. Influence du diluant

4.2. Influence de la proportion relative de deux terres rares

4.3. Influence du type relargant

4.4. Influence de l'acidité du relargant

4.5. Nature de l'espèce extraite

4.6. Place de l'yttrium dans la série des terres rares

V Bibliographie

1. Introduction

1.1.- Généralités sur les terres rares

On appelle terres rares, les éléments de numéro atomique 57 à 71, du La au Lu; on inclut généralement aussi le Scandium (21) et l'Yttrium (39). En raison de leur configuration électronique assez semblable, les propriétés chimiques et physiques des terres rares présentent une grande similitude.
Les lanthanoïdes (57 à 71) sont caractérisés par le remplissage des orbitales électroniques 4f; leur configuration électronique est la suivante: $1s^2 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10} 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 4f^n$ (n= 0 à 14) $5d^1\ 6s^2$; dans leurs combinaisons les terres rares sont ordinairement au degré d'oxydation +3.
Au niveau du Gadolinium, il existe une discontinuité des propriétés, ce qui permet de diviser les terres rares en deux sous-groupes: les terres cériques ou légères (La, Ce, Pr, Nd, Sm et Eu) et les éléments "lourds" Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu auxquels s'ajoute l'Yttrium.
Le Scandium, en raison de ses propriétés assez différentes, ne fait pas partie de ces deux groupes; le Prométhéum, qui se classe d'après ses propriétés entre le Néodyme et le Samarium, n'existe pas dans la nature.

1.2.- La séparation des terres rares

Contrairement à ce que leur nom indique, les terres rares, ou du moins certaines d'entre elles ont une abondance naturelle assez grande, On connait plus de 160 minerais contenant des terres rares; les plus importants sont la monazite, la bastnaesite et la gadolinite. Le minerai le plus répandu est la monazite, il est à prédominance de terres cériques, mais contient néanmoins quelques pourcents de terres yttriques; d'autre part ce minerai renferme toujours une proportion notable de ThO_2 (environ 9 %).

Les terres rares qui peuvent exister en milieu aqueux à un autre degré d'oxydation que +3 peuvent être isolées relativement. C'est le cas notamment du cérium qui peut être isolé au degré d'oxydation +4 et de l'europium qu'on peut séparer au degré d' oxydation +2.

Les principales méthodes de fractionnement et de séparation applicables à toute la série des terres rares sont les suivantes:

- cristallisation fractionnée
- précipitation fractionnée
- séparation sur résine échangeuse d'ions
- séparation par extraction liquide-liquide

Cette dernière méthode, basée sur les différences de répartition des solutés entre deux phases liquides immiscibles, a été dans le cas des terres rares, l'objet de nombreuses études commencées vers 1930.

Différents procédés de séparation à l'échelle industrielle ont été élaborés, en particulier avec l'utilisation d'esters phosphoriques comme extractant.

1.3.- But du travail

Lors de son travail de thèse, Aernv [1] a montré que la séparation des terres rares par l'extraction liquide - liquide au moyen du tri-n-butylphosphate (TBP) était améliorée par adjonction de méthyl-isobutylcétone (MIBC). Il nous a semblé intéressant de poursuivre cette étude de l'influence des diluants sur les facteurs de sélectivité.
L'étude d'autres paramètres: acidité, relargant et proportion relative des différents éléments à séparer devait nous permettre de mieux connaître les systèmes d'extraction réels.

II. Partie théorique

2.1.- L'extraction liquide - liquide

2.1.1.- Principe

L'extraction liquide - liquide est un procédé dans lequel une substance est transférée d'une phase liquide dans une autre. Ces deux phases doivent être immiscibles ou très faiblement miscibles; on a une phase aqueuse et une phase organique. Cette dernière est généralement composée d'un extractant et d'un diluant.

L'extractant est une substance dont les propriétés chimiques permettent la solubilisation de l'espèce extraite dans la phase organique.

Lors de la répartition d'une substance entre deux phases liquides non miscibles, il s'établit un équilibre. Différentes relations permettent de le décrire; elles sont basées sur la loi de Raoult et Henry, la loi de distribution de Nernst et la loi d'action de masse. C'est généralement la loi de Nernst, énoncée en 1891, qui permet la meilleure approche de cet équilibre.

Pour une espèce chimique A distribuée entre les phases 1 et 2, l'équilibre est établi, à pression et température constantes, quand les potentiels chimiques de A dans chaque phase sont égaux. [63]

$$\mu_1 = \mu_2 \qquad (1)$$

Sachant que : $\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a$ (2)

on en tire l'égalité suivante :

$$\mu_1^{\circ} + RT \ln a_1 = \mu_2^{\circ} + RT \ln a_2 \qquad (3)$$

μ° = potentiel chimique de A à l'état standard

a = activité de A

Le choix de l'état standard est essentiel pour établir une relation entre les concentrations de A dans les deux phases. Deux différentes définitions sont possibles. [64]

a) l'état standard est le produit pur

Nous avons alors : $a_1 = a_2$ (4)

Si l'on écrit l'activité en terme de concentrations et de coefficient d'activité :

$$a_1 = c_1 \cdot y_1 \qquad \text{et} \qquad a_2 = c_2 \cdot y_2 \qquad (5)$$

Nous obtenons : $$\frac{c_2}{c_1} = \frac{y_1}{y_2} = D \qquad (6)$$

La difficulté de déterminer expérimentalement y_1 et y_2 sur une large échelle de concentrations fait que cette approche est peu utilisée.

b) on préfère définir l'état standard pour une solution infiniment diluée.

La relation 3 s'écrit:

$$\mu^{\circ}_{1(\text{inf. dil.})} + RT \ln a_1 = \mu^{\circ}_{1(\text{inf. dil.})} + RT \ln a_2 \qquad (7)$$

d'où $$\frac{a_2}{a_1} = \frac{1}{RT} \cdot e^{\Delta\mu^{\circ}} = P \qquad (8)$$

La quantité $\Delta\mu^{\circ}$ est l'énergie libre de transfert d'une mole de A d'une phase dans l'autre pour une solution infiniment diluée. En terme de concentration et de facteur d'activité, on déduit des équations (5) et (8) :

$$\lim D = \lim \frac{c_2}{c_1} = P.\lim \frac{y_1}{y_2} = P \qquad (9)$$

car la limite du rapport des coefficients d'activité est égale à 1 pour une solution infiniment diluée.

P : constante de partage ne dépend que de la température

D : coefficient de partage est la grandeur généralement déterminée dans l'extraction liquide-liquide. Pour des systèmes idéaux où le rapport y_1/y_2 est constant dans large domaine de concentrations, le coefficient de partage est constant.

Une autre grandeur mesurée habituellement est le pourcentage d'extraction E. Il est défini comme le pourcentage de la quantité totale de A qui est présent à l'équilibre dans la phase organique.

$$E = \frac{100.D}{D + \frac{1}{V_2/V_1}} \qquad \text{ou} \qquad E = \frac{100.D}{D+1} \quad \text{si } V_1 = V_2 \qquad (10)$$

où V_1 et V_2 sont les volumes respectifs des 2 phases en équilibre.

Lorsque deux solutés A et B sont extraits simultanément, on définit le facteur de sélectivité $S_{A/B}$ comme étant le rapport des coefficients de partage de A et B :

$$S_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \qquad (11)$$

2.1.2.- Classification des systèmes d'extraction

Si l'on considère la chimie des procédés d'extraction, différentes possibilités de classification apparaissent. Elles sont basées soit sur le type d'extractant, soit sur le mécanisme de l'extraction. Nous adopterons ici la classification proposée par Kertes et Marcus [2] , quatre différents groupes sont distingués.

a) simple distribution de molécules

Cette petite classe de système d'extraction est limitée au transfert d'espèces non hydratées et non dissociées d'une phase aqueuse dans une phase organique inerte. Très peu de composés sont extraits selon ce mécanisme : les halogènes, les halogénures de mercure et des métaux des groupes IVB et VB, et quelques autres composés.

b) l'extraction par formation de nouveaux composés

Les extractants de cette classe sont : les acides carboxyliques et alkyl-aryl-sulfoniques, les esters phosphoriques mono-ou diacides, ainsi que certains agents chélatants.

c) l'extraction par solvatation

Il s'agit soit d'extraction d'acides par solvatation des protons, soit d'extractions de sels métalliques par solvatation du cation. Les extractants sont caractérisés par des groupes fonctionnels du type carbone-oxygène ou phosphore-oxygène, ou d'un autre atome donneur.

d) l'extraction par formation de paires d'ions

Les extractants sont des sels d'amines aliphatiques de haut poids moléculaire, des polyphényl phosphonium ou arsonium, ou des sels d'ammonium quaternaire.

2.1.3.- L'extraction par solvatation

Lorsqu'un sel MA_m est extrait par un solvant organique S, il est stabilisé dans la phase organique sous la forme d'un solvate $MA_m qS$. On peut décrire le mécanisme d'extraction par une série d'équilibres chimiques avec leur constantes thermodynamiques respectives. [65]

$$(M^{m+})_{aq} + m\,(A^-)_{aq} \rightleftharpoons (MA_m)_{aq} \quad : \beta_m \qquad (12)$$

$$(MA_m)_{aq} \rightleftharpoons (MA_m)_{org} \quad : k_p \qquad (13)$$

$$(MA_m)_{org} + q\,(S)_{org} \rightleftharpoons (MA_m \cdot qS)_{org} \quad : k_s \qquad (14)$$

ce qui équivaut globalement à:

$$(M^{m+})_{aq} + m\,(A^-)_{aq} + q\,(S)_{org} \rightleftharpoons (MA_m \cdot qS)_{org} \quad : K_M \qquad (15)$$

la constante globale $K_M = \beta_m \cdot k_p \cdot k_s$ (16)

Si l'on définit le coefficient de partage D_M comme le rapport des concentrations analytiques de M dans la phase organique et aqueuse, on peut en tirer :

$$D_M = K_M \cdot G \cdot [A^-]^m_{aq} \cdot [S]^q_{org} \qquad (17)$$

où G est un terme faisant intervenir les coefficients d'activité des différentes espèces.

Si l'on considère en première approximation que G est constant et que l'on fixe la concentration de l'anion A en phase aqueuse, on peut établir une relation simple pour le calcul du nombre de solvatation q.

$$\log D_M = q \cdot \log [S]_{org} + \text{constante} \qquad (18)$$

Cette équation permet dans la pratique de trouver facilement la valeur de q. En reportant graphiquement $\log D_M$ par rapport à $\log S_{org}$ on obtient une droite de pente q.

Pour de fortes concentrations en métal M, une partie importante du solvant S est liée. Il faut alors calculer la concentration en solvant non lié selon

$$[S]_{libre} = [S]_{total} - q \cdot D_M \cdot [M^{m+}]_{aq} \qquad (19)$$

Il n'est donc plus possible de trouver la valeur de q graphiquement, on doit la calculer par approximations successives. Si plusieurs solvates coexistent dans la phase organique, la valeur de q varie avec la concentration de l'extractant et le problème devient très compliqué. [66]

2.2.- L'extraction par les esters phosphorés neutres

Un grand intérêt est encore porté aujourd'hui aux extractants organophosphorés neutres, tant du point de vue de leur utilisation pratique que dans l'élucidation des mécanismes d'extraction. Parmi ces extractants, le tri-n-butylphosphate a certainement reçu la plus grande attention. D'autres composés comme les phosphonates $(RO)_2(R)PO$, les phosphinates $(RO)(R)_2PO$ et les phosphine oxydes $(R)_3PO$ ont été l'objet de recherches ces dernières années. [67]

Les systèmes d'extraction comportent un grand nombre de variables qui rendent difficiles la synthèse du comportement de l'extractant :

- nature de l'extractant
- concentration de l'extractant dans la phase organique
- nature du diluant
- nature des composés à extraire
- domaine de concentrations des composés à extraire
- nature de l'anion des sels extraits
- nature du relargant
- concentration du relargant
- influence réciproque des composés à extraire

2.2.1.- Système extractant - diluant

La nature dè l'interaction entre les esters phosphorés neutres et différents diluants a été étudiée par différentes méthodes expérimentales telles que pression de vapeur [3,4,5] spectroscopie IR [6,7,8] , mesure de la chaleur de mélange [9,10,11,12] et détermination du volume molaire apparent [13, 14,15] . La non idéalité de tels systèmes binaires est de règle, le sens et l'amplitude de la déviation dépendant de la nature des deux constituants, elle est plus marquée dans les systèmes où le diluant est un solvant organique polaire [10, 12,13,8] .

Les coefficients d'activité du TBP ont été estimés dans un certain nombre de solvants [16,17,3,4,15,18] . Les plus grandes valeurs ont été obtenues dans les hydrocarbures aliphatiques, les plus petites avec les diluants très polaires.

La formation de dimères du TBP par des liaisons dipôle-dipôle a été suggérée par différents auteurs [10,12,13,6,7,19] . La constante d'association $K_{(TBP)2}$ a été estimée à 2,9 $\pm$ 0,1 par des mesures en IR [6,7] .

L'effet du diluant sur l'extraction de sels métalliques peut être résumé ainsi : les coefficients de partage sont généralement plus élevés lorsque des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques sont utilisés comme diluants que dans le cas de l'emploi de cétones ou d'éthers.

La nature de l'influence du diluant sur le coefficient de partage est de deux ordres :

a) simple effet de dilution. Nous avons vu (équation 17) que D_M est proportionnel à la concentration de l'extractant dans la phase organique. Si cette concentration diminue par l'adjonction d'un diluant, le coefficient de partage va donc diminuer lui aussi.

b) effets dûs à la nature du diluant. Le comportement non idéal des systèmes extractants - diluants est dû à plusieurs causes :

- la croissance de l'entropie de la solution, conséquence du mélange de particules de différentes dimensions. Cet effet provoque une déviation négative par rapport à une solution idéale.
- les forces de Van der Waals provoquent une déviation positive.
- les interactions chimiques entre les différentes molécules (liaison hydrogène, interaction donneur - accepteur) provoquent une déviation négative.

Dans les diluants de polarité zéro, c'est la déviation négative qui l'emporte et le coefficient de partage est généralement plus élevé que celui calculé par simple effet de dilution. Dans les diluants polaires on remarque l'effet contraire.

Tous ces effets sont connus de manière qualitative et peu de travaux ont pu établir des relations quantitatives entre les grandeurs physico- chimiques des diluants et leur influence sur l'extraction.

Rozen [20] a mis en évidence un certain nombre de relations comportant de très nombreux paramètres qui permettent un calcul semiquantitatif de l'influence globale de différents diluants. Siekierski [18] a montré que dans certains cas, on peut à l'aide des paramètres de solubilité de Hildebrand [60] calculer l'activité du TBP et celle du cation extrait.

Malgré les grands écarts dans le pouvoir d'extraction dus aux différents diluants, la composition de l'espèce extraite ne semble pas être modifiée. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère la forte liaison entre le métal et le groupe phosphoryle.

2.2.2.- Influence du relargant

On appelle relargant un sel dissout dans la phase aqueuse, peu ou pas extrait dans la phase organique, qui favorise l'extraction de l'espèce extraite. Dans le cas de l'extraction d'un sel métallique, le relargant a toujours le même anion que le sel extrait. L'influence du relargant s'explique de la manière suivante :

a) accroissement de la concentration de l'anion. Si l'on considère l'équation (17) on voit que si la concentration de l'anion augmente, le coefficient de partage augmente.

b) une interaction ionique et moléculaire qui induit des changements dans le potentiel chimique des différents composés, donc dans leur coefficients d'activité. Rozen [20] a proposé une relation qui tient compte du diamètre effectif des ions, de leur nombre d'hydratation, de la force

ionique de la solution et de la concentration en relargant. Cette relation se vérifie bien pour des concentrations très faibles de métal à extraire.

Pratiquement les règles suivantes ont été observées :

- le coefficient de partage augmente avec la diminution du rayon ionique du cation du relargant.
- le coefficient de partage augmente avec l'augmentation de la charge du cation du relargant.

De nombreux travaux [21,22,23,24,25,26] ont été menés pour tenter de classifier les différents relargants d'après leur capacité à favoriser l'extraction. Dans le cas de l'extraction de $Eu(NO_3)_3$ par le TBP, la séquence suivante a été établie : Al > Mg > Zn > Li > Cu > Na,Fe,Ca,> NH_4. [26]

2.2.3.- Influence mutuelle des substances extraites

Pendant longtemps, il était admis que les différentes substances étaient extraites indépendamment les unes des autres. Cela semble erroné. Peu de travaux ont été menés dans ce domaine, mais ils mettent tous en évidence une influence mutuelle des substances extraites.

Zolotov et Golanov [27] ont observé plusieurs cas de diminution du coefficient de partage de certains éléments en microquantité en présence d'autres en concentration plus grande. C'est le cas du Zn,Co,Hg à 10^{-4} M, qui voient leur coefficient de partage diminuer de 2000 à 2500 fois en présence de Fe(III) à 1,5 M lors de leur extraction par le TBP sous forme de nitrates.

Nikolaev et Sorokina ont montré que lors de l'extraction des terres rares par le TBP en milieu HNO_3, l'augmentation de la concentration en Y amenait une diminution de l'extraction des autres terres rares [28] .

2.3.- Propriétés du TBP

Le TBP est utilisé comme extractant pour l'uranium dans l'industrie nucléaire. Ses propriétés dans l'extraction des actinides, des lanthanides et des métaux de transition ont été largement étudiées.

Les principales qualités du TBP tant du point de vue industriel que de celui de la recherche fondamentale sont les suivantes :

a) le pouvoir d'extraction

Le TBP dissout un grand nombre d'acides inorganiques et de sels de métaux de transition. Le pouvoir d'extraction du TBP est assez élevé pour que par dilution dans des hydrocarbures ou d'autres solvants non extractants, des mesures à très faible concentration proche de l'idéalité, puissent être effectuées. Pour l'extraction industrielle il n'est pas nécessaire d'avoir des coefficients de partage très élevés, des valeurs de l'ordre de 5 à 10 sont tout à fait suffisantes pour des systèmes d'extraction travaillant en continu.

Le facteur le plus important est la sélectivité de l'extractant pour différents éléments.

b) la stabilité chimique

La grande stabilité chimique du TBP est une de ses propriétés les plus intéressantes. Même en contact avec une solution 70 % en HNO_3, la dégradation est très lente. Ceci est important, car les produits de l'hydrolyse, les esters mono- et diacides sont aussi des extractants, mais agissant selon d'autres mécanismes. Leur présence perturbe l'étude du mécanisme de l'extraction par le TBP. Le zirconium et l'acide chlorhydrique, de même qu'un haut degré de radiations ionisantes dégradent le TBP rapidement [1] .

c) la basse volatilité

Cette propriété permet de faire des extractions en milieu sel fondu [29,30] .

d) la solubilité dans l'eau

La solubilité du TBP dans l'eau est faible; elle ne cause pas de trop fortes pertes d'extractant et n'a pas d'effets gênants sur les propriétés de la phase aqueuse. Elle est de 0,4 g/l à 25° C et diminue avec l'augmentation de la température [31-38] . Avec l'adjonction de diluants, la solubilité du TBP dans l'eau diminue [18,39,40] .

e) formation d'une deuxième phase organique

La formation de trois phases apparait surtout lors de l'extraction des nitrates de métaux tétravalents tel que Zr, Th et Pu. Ce phénomène est dû à la faible solubilité des solvates des sels dans les diluants aliphatiques. Ce désavantage n'apparait fort heureusement qu'à forte concentration et ne constitue que rarement une limitation à l'utilisation du TBP.

f) le comportement hydrodynamique

C'est un facteur très important pour les applications industrielles. La phase organique doit être fluide et ne pas former d'émulsion stable avec la phase aqueuse. Le TBP dilué a un comportement hydrodynamique tout à fait satisfaisant; certains problèmes apparaissent lors de son emploi à l'état pur, les phases organiques et aqueuses ont alors des densités proches. La densité du TBP pur est 0,9727 à 25° C.

g) le comportement chimique

La relative simplicité du comportement chimique du TBP est un atout indispensable pour le chimiste de recherche. Le TBP est essentiellement non ionisant, propriété due à sa basse constante diélectrique. Cela simplifie le mécanisme d'extraction et par conséquence sa description par les lois de la chimie - physique. Une très faible ionisation existe cependant, elle permet des mesures électrochimiques dans le TBP. [68]

La raison fondamentale de la simplicité des solutions de TBP tient au fait qu'il n'a qu'un seul groupe fonctionnel, le groupe P=O qui agit comme donneur d'électrons [41] .
On admet généralement que les groupes butoxy ne participent pas à l'extraction [42] .
L'extraction des sels de métaux par le TBP est caractérisée par les relations suivantes [2,20] :

$$(M^{m+})_{aq} + m\,(A^-)_{aq} + q\,(TBP)_{org} + h\,H_2O \rightleftharpoons (MA_m \cdot qTBP \cdot hH_2O)_{org}$$

avec $$D_M = k \cdot [A^-]^m_{aq} \cdot [TBP]^q_{org} \cdot [H_2O]^h \qquad (21)$$

Dans le cas de formation de complexes anhydres on peut décomposer la relation(20) en trois équilibres avec leur constante respective :

$$(M^{m+})_{aq} + m\,(A^-)_{aq} \rightleftharpoons (MA_m)_{aq} \quad : \beta_m \qquad (22)$$

$$(MA_m)_{aq} \rightleftharpoons (MA_m)_{org} \quad : k_p \qquad (23)$$

$$(MA_m)_{org} + q\,(TBP)_{org} \rightleftharpoons (MA_m \cdot qTBP)_{org} \quad : k_s \qquad (24)$$

2.4.- L'extraction des terres rares par le TBP

2.4.1.- Nature du complexe extrait

La solubilité des nitrates de terres rares trivalentes dans le TBP pur correspond à un rapport moles TBP / moles $Ln(NO_3)_3$ égal à environ 3 [43,44,45] . Les solvates de terres rares avec le TBP sont liquides à température ordinaire. L'étude de la variation du coefficient de partage en fonction de la concentration en TBP dans la phase organique donne différents résultats suivant les auteurs et les conditions d'extraction. Pour Peppard [46] en reportant log D_M en fonction de log [TBP] on obtient différents nombres de solvatation suivant la concentration en HNO_3 dans la phase aqueuse : avec HNO_3 2 M dans la phase aqueuse initiale, tous les lanthanides sont extraits sous forme de disolvates; à 15,5 M en HNO_3 les terres légères forment des trisolvates, les terres lourdes des tétrasolvates. Scargill [47] et Cuninghame [48] constatent aussi différents nombres de solvatation. Ces trois auteurs concluent néamoins que ces résultats différents sont probablement dus à la non idéalité des solutions et qu'il faudrait des preuves supplémentaires pour établir l'existence de plusieurs types de solvates.

Ils admettent donc que l'extraction des terres rares suit l'équilibre :

$$Ln(NO_3)_3 + 3\ TBP \rightleftharpoons Ln(NO_3)_3 \cdot 3TBP$$

En outre, Bostian [45] et Robinson [49] concluent de leur travaux que le solvate extrait est anhydre.

L'étude spectroscopique dans l'IR indique que seul le groupe phosphoryle est actif. Ferraro [44] a montré que l'anion nitrate est coordonné au cation Ln^{3+} et qu'il est bidenté, dans les complexes $Ln(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ neuf atomes d'oxygène sont coordonnés. Ce nombre n'est cependant pas admis par tous les auteurs; Karraker [50] a établi par l'étude de ces complexes par RMN de proton qu'il y a une différence de coordination entre les terres lourdes (nombre de coordination = 6) et les terres légères (nombre de coordination =8). D'autres travaux ont confirmé cette contradiction sans pouvoir la résoudre [51,52] .
Lors de l'étude des complexes de terres rares avec le tri-2-propyl-phosphate (T2PP), Karraker [51] a isolé à l'état solide plusieurs types de solvates : $Ln(NO_3)_3 \cdot 3T2PP$ pour les terres légères et $Ln(NO_3)_3 \cdot 3T2PP$, $Ln(NO_3)_3 \cdot 2T2PP$, et $Ln(NO_3)_3 \cdot 2T2PP \cdot H_2O$ pour les terres lourdes.

En solution un équilibre existe entre ces espèces :

$$Ln(NO_3)_3 \cdot 3T2PP \rightleftharpoons Ln(NO_3)_3 \cdot 2T2PP + T2PP$$

La constante d'équilibre est environ 250 dans le cas de l'Yb. La stabilité de ces complexes est explicable qualitativement comme une conséquence de la diminution du rayon ionique avec l'augmentation du numéro atomique dans la série des terres rares.

Deux forces opposées agissent sur l'équilibre, la force attractive entre le cation et ligand et la force répulsive entre les ligands. Les forces attractives, essentiellement électrostatiques, sont inversément proportionnelles au carré du rayon ionique; les forces répulsives, déterminées par le volume, sont inversément proportionnelles au cube du rayon ionique. En conséquence, quand le rayon ionique décroît, les forces répulsives croissent plus rapidement que les forces attractives. On peut expliquer ainsi la formation de complexes moins solvatés pour les terres lourdes.

2.4.2.- La séparation des terres rares

Peppard [46] et Scargill [47] ont étudié l'extraction des différentes terres rares et la variation du coefficient de partage en fonction du numéro atomique Z. Celle-ci dépend de la concentration en HNO_3 de la phase aqueuse, de la concentration en terre rare et de la concentration en TBP de la phase organique. Si l'on représente D_{Ln} en fonction de Z on obtient : à faible acidité, une courbe qui présente un maximum au niveau de Z = 63 (Eu), à forte acidité (env. 15 M) on a pratiquement deux droites à pentes positives qui se coupent au niveau de l'Eu. Avec l'augmentation de l'acidité, les coefficients de partage des terres lourdes augmentent plus rapidement que ceux des terres légères. L'influence de la concentration en TBP sensiblement moins importante, on peut remarquer cependant une très légère amélioration des facteurs de sélectivité lors de l'emploi de TBP pur.

Pour les terres légères, Scargill a noté que les coefficients de partage suivaient la loi proposée par Peppard [53] :

$$D_Z = S^{(Z-57)} \cdot D_{La}$$

où S = facteur de séparation de deux terres adjacentes

D_Z = coefficient de partage de l'élément de numéro atomique Z

Les facteurs de séparation calculés à partir des coefficients de partage de chaque terre prise isolément ne correspondent que peu à ceux obtenus dans les systèmes d'extraction réels. Lorsqu'on extrait simultanément plusieurs terres les facteurs de séparation sont généralement moindres que ceux obtenus par le calcul des coefficients de partage de terres seules. Les facteurs de sélectivité dépendent fortement de la concentration en terres rares; lorsque celle-ci diminue, ces facteurs tendent vers 1. De nombreux auteurs ont étudié la séparation des terres rares en fonction de leur concentration [49,54,55, 56,57,58,59] ils en déduisent que d'une façon générale on obtient une séparation maximale si la phase organique est saturée en terres rares.

III. Partie expérimentale

3.1.- Généralités

3.1.1.- Produits utilisés

- tri-n-butylphosphate (TBP) : Fluka (qualité pratique); il a toujours été purifié selon Peppard [53] . Son point d'ébullition est de 106° C sous 0,3 mmHg.
- kérosène, méthyl-isobutylcétone, hexyl-méthylcétone, di-n-butylcétone, acétophénone, di-n-butyléther, 1-octanol et 2-octanol : Fluka (qualité purum).
- NH_4NO_3, HNO_3, $Al(NO_3)_3$: Merck (pour analyse).
- terres rares : oxydes d'une pureté supérieure à 99,9 %

3.1.2.- Préparation des nitrates de terres rares

Les solutions stock de nitrates de terres rares de concentration IM ont été préparées à partir des oxydes correspondants. Dans un ballon rodé ont fait réagir 0,125 moles d'oxyde avec 0,8 moles de HNO_3. On élimine l'excès d'acide par distillation sous vide dans un évaporateur rotatif à température ambiante. On évapore à sec plusieurs fois, jusqu'à obtention d'une solution de pH = 6. On dilue dans un jaugé de 250 ml. Cette méthode permet d'éviter la formation d'oxynitrates insolubles.

3.1.3.- Techniques de travail

Les extractions sont effectuées dans des ampoules à décanter de 250 ml par mise en contact de 50 ml de phase organique et 50 ml de phase aqueuse. La phase aqueuse est dans nos expériences toujours 0,2 M environ en nitrate de terre rare et 6 N en relargant (exception : lors de l'utilisation de $Al(NO_3)_3$ comme relargant, sa concentration a été fixée à 4,5 N).
On agite mécaniquement pendant 20 minutes, on laisse reposer jusqu'à parfaite limpidité des deux phases et les isole.
Pour l'analyse, des prises adéquates sont prélevées au moyen de pipettes. Toutes les extractions ont été effectuées à température ambiante, 23 $\pm$ 5° C. Chaque essai et chaque analyse ont été fait à double.

3.1.4.- Méthodes d'analyse

- dosage de la somme des terres rares

La somme des terres rares est déterminée par titrage complexométrique avec l'EDTA en milieu tamponné avec de l'urotropine et en présence de xylène-orange comme indicateur.[69]
La présence de NH_4^+ en forte concentration ne gène pas le titrage. Mais lors de l'utilisation de $Al(NO_3)_3$ comme relargant, le titrage complexométrique n'est plus possible.
Dans ce dernier cas, les terres rares sont dosées par gravimétrie. Les terres rares sont précipitées sous forme d'oxalates, puis calcinées à 800° C pour obtenir des oxydes [1] .

- dosage individuel des terres rares

La proportion relative de chacune des terres rares est déterminée par chromatographie de déplacement sur résine échangeuse d'ions [62] .

La solution aqueuse, très concentrée en relargant, est traitée pour isoler les terres rares .. On précipite les terres rares sous forme d'oxalates, puis on les calcine à 800° C pour former des oxydes. Ces oxydes sont transformés en nitrates par adjonction de HNO_3 et peuvent alors être fixés sur la résine avant la chromatographie.

3.1.5.- Présentation des résultats : symboles et abréviations

Nous désignons par :

Ln : une terre rare quelconque

$[Ln]_{in}$: concentration en terre (s) rare (s) dans la phase aqueuse avant l'extraction

$[Ln]_{org}$: concentration en terre (s) rare (s) dans la phase organique à l'équilibre

$[Ln]_{aq}$: concentration en terre (s) rare (s) dans la phase aqueuse à l'équilibre

D_{Ln} : coefficient de partage de Ln

D^*_{Ln} : coefficient de partage de Ln déterminé en présence d'une autre terre rare.

$S_{Ln1/Ln2}$ ($= D_{Ln1}/D_{Ln2}$) : facteur de sélectivité calculé du couple Ln1 et Ln2

$S^*_{Ln1/Ln2}$ ($= D^*_{Ln1}/D^*_{Ln2}$): facteur de sélectivité réel du couple Ln1 et Ln2

% TBP : la concentration de l'extractant est donnée en % volumique de la phase organique

MIBC : méthyl-isobutylcétone

HMC : hexyl-méthylcétone

DBC : di-n-butylcétone

APh : acétophénone (phényl-méthylcétone)

DBE : di-n-butyléther

1oct : 1-octanol

2oct : 2 octanol

3.1.6.- Incertitudes sur les résultats

Toutes les extractions et tous les dosages ayant été faits à double, il nous est possible d'évaluer la précision de nos résultats. Nous devons distinguer deux cas, suivant que les résultats sont directement donnés par l'analyse complexométrique des deux phases (D_{Ln} et $S_{Ln1/Ln2}$), ou que l'analyse chromatographique des proportions de chaque terre soit nécessaire (D^*_{Ln} et $S^*_{Ln1/Ln2}$).

Incertitude sur D_{Ln} et $S_{Ln1/Ln2}$

Le coefficient de partage étant donné par le rapport des concentrations analytiques de terre rare dans chaque phase, l'incertitude sur le résultat sera due avant tout aux erreurs de dosage. Les facteurs d'imprécision sont le pipettage et le facteur de la solution de complexon. L'analyse des résultats obtenus nous montre que l'incertitude sur la concentration en terre rare de chaque phase est de l'ordre de 0,3 % si l'on n'a pas des solutions très diluées. L'incertitude sur D_{Ln} est donc d'environ 0,6 % et celle sur $S_{Ln1/Ln2}$ de 1,2 %.

Incertitude sur D^*_{Ln} et $S^*_{Ln1/Ln2}$

En plus du dosage complexométrique de la somme des terres rares, l'analyse des proportions relatives de chaque terre par chromatographie est source importante d'imprécision. La grandeur de l'incertitude est variable. Plus les terres sont dans des quantités différentes dans une phase, plus l'incertitude sera grande. L'erreur absolue étant du même ordre

de grandeur pour chaque terre quelle que soit son abondance relative, l'incertitude relative devient très grande pour une terre contenue en faible proportion. Si les deux terres sont en quantités égales ou proches, l'incertitude est de l'ordre de 2 % sur le rapport des deux terres. Elle atteint une valeur de l'ordre de 10 % pour le rapport de deux terres de 9 à 1. D'une manière générale, on peut remarquer que l'incertitude sur $S^*_{Ln1/Ln2}$ est de l'ordre de 5 % pour $S^* = 1$ et de plus de 10 % pour $S^* = 10$.

Le dosage complexométrique des terres rares de la phase organique a été effectué directement sur des prises de volume connu sans procéder à une réextraction préalable par une solution aqueuse; ceci permet de calculer directement la concentration molaire sans se préoccuper des variations de volumes survenues en cours d'extraction.

3.2.- Influence du diluant sur l'extraction et la séparation des terres rares

Les travaux d'Aerny [1] font état d'une sensible amélioration de la séparation du lanthane et de l'yttrium lors de leur extraction par le TBP en présence de MIBC. De plus, les facteurs de sélectivités observés lors de l'extraction simultanée des deux terres sont sensiblement plus grands que ceux déduits par le rapport des coefficients de partage des deux éléments isolés. Il nous a semblé intéressant de vérifier si ces deux effets se retrouvaient pour l'ensemble des terres rares et lors de l'utilisation d'autres diluants.

3.2.1.- Détermination des coefficients de partage de différentes terres rares et de leur facteur de sélectivité par rapport au lanthane lors de l'extraction par un mélange TBP / MIBC

Conditions d'extraction : - relargant : NH_4NO_3 6 M

- phase organique : TBP 50 % + MIBC 50 %
- $[Ln]_{in}$ = env. 0,2 M

Tableau 1 : détermination de D_{Ln} et de $S_{Ln/La}$

Extr. No	Ln	$[Ln]_{in}$	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
1	La	0,1982	0,1027	0,1007	1,02	----
2	Ce	0,1928	0,1107	0,0824	1,35	1,32
3	Pr	0,1918	0,1232	0,0688	1,80	1,77
4	Nd	0,1943	0,1274	0,0535	2,38	2,33
5	Sm	0,1880	0,1492	0,0374	3,99	3,91
6	Gd	0,1855	0,1521	0,0338	4,50	4,41
7	Dy	0,1868	0,1567	0,0297	5,27	5,17
8	Er	0,1953	0,1585	0,0359	4,42	4,33
9	Y	0,1994	0,1550	0,0439	3,52	3,46

Tableau 2 : détermination de D^*_{Ln} et de $S^*_{Ln/La}$

Extr. No	Ln	$[Ln]_{in}$	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Ln/La}$
	Ce	0,0964	0,0555	0,0400	1,39	
10						1,60
	La	0,0991	0,0456	0,0525	0,868	
	Pr	0,0959	0,0621	0,0329	1,89	
11						2,30
	La	0,0991	0,0442	0,0540	0,820	
	Nd	0,0899	0,0639	0,0251	2,54	
12						3,08
	La	0,0991	0,0444	0,0537	0,826	
	Sm	0,0940	0,0754	0,0176	4,29	
13						5,50
	La	0,0991	0,0430	0,0552	0,780	

Tableau 2 (suite)

Extr. No	Ln	$[Ln]_{in}$	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Ln/La}$
14	Gd	0,0927	0,0749	0,0169	4,43	5,54
	La	0,0991	0,0543	0,0554	0,800	
15	Dy	0,0934	0,0785	0,0140	5,64	8,21
	La	0,0991	0,0400	0,0584	0,687	
16	Er	0,0977	0,0817	0,0150	5,46	7,91
	La	0,0991	0,0399	0,0578	0,690	
17	Y	0,0997	0,0810	0,0186	4,36	5,41
	La	0,0991	0,0443	0,0550	0,805	

Tableau 3 : détermination de D^*_{Ln} et $S^*_{Ln1/Ln2}$ pour des couples de terres rares autres que le lanthane

Extr. No	Ln	D_{Ln}	$S_{Ln1/Ln2}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Ln1/Ln2}$
18	Er	4,42	0,982	4,58	1,13
	Gd	4,50		4,04	
19	Er	4,42	2,46	4,61	2,71
	Pr	1,80		1,70	
20	Sm	3,99	2,22	4,52	2,81
	Pr	1,80		1,61	
21	Sm	3,99	1,68	4,24	2,03
	Nd	2,38		2,09	

3.2.2.- Détermination des coefficients de partage de différentes terres rares et de leur facteur de sélectivité par rapport au lanthane lors de l'extraction par un mélange TBP / kérosène

Conditions d'extraction :

- relargant : NH_4NO_3 6 M
- phase organique : TBP 50 % + kérosène 50 %
- $(Ln)_{in}$: env. 0,2 M

Tableau 4 : détermination de D_{Ln} et $S_{Ln/La}$

Extr. No	Ln	$[Ln]_{in}$	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
1	La	0,2013	0,1299	0,0674	1,93	----
2	Pr	0,2024	0,1341	0,0542	2,48	1,29
3	Nd	0,2020	0,1350	0,0428	3,15	1,63
4	Sm	0,1982	0,1537	0,0307	5,01	2,60
5	Gd	0,1945	0,1516	0,0309	4,91	2,54
6	Dy	0,1958	0,1537	0,0226	6,81	3,53
7	Er	0,2088	0,1632	0,0275	5,95	3,08
8	Y	0,1994	0,1607	0,0379	4,23	2,19

Tableau 5 : détermination de D^*_{Ln} et $S^*_{Ln/La}$

Extr. No	Ln	$[Ln]_{in}$	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Ln/La}$
9	Pr	0,1012	0,0673	0,0278	2,42	1,23
	La	0,1007	0,0717	0,0365	1,97	
10	Nd	0,1010	0,0682	0,0221	3,09	1,55
	La	0,1007	0,0712	0,0356	2,00	

Tableau 5 (suite)

Extr. No	Ln	$[Ln]_{in}$	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Ln/La}$
11	Sm	0,0991	0,0730	0,0166	4,39	2,02
	La	0,1007	0,0769	0,0354	2,17	
12	Gd	0,0979	0,0727	0,0156	4,66	2,11
	La	0,1007	0,0772	0,0349	2,21	
13	Dy	0,0979	0,0648	0,0122	5,31	2,24
	La	0,1007	0,0835	0,0352	2,37	
14	Er	0,1044	0,0674	0,0137	4,92	2,03
	La	0,1007	0,0860	0,0355	2,42	
15	Y	0,0997	0,0740	0,0155	4,77	2,27
	La	0,1007	0,0742	0,0353	2,10	

3.2.3.- Influence de différents diluants sur l'extraction et la sépération du lanthane et de l'yttrium

Conditions d'extraction:

- relargant: NH_4NO_3 6M
- Ln_{in}: La_{in} = 0,2008 si La seul
  Y_{in} = 0,2042 si Y seul
  La_{in} = 0,1004 si La et Y présents simultanément
  Y_{in} = 0,1021

Coefficients de partage et facteurs de sélectivité dans le TBP non dilué.

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
1	100	Y	0,1950	0,0075	25,8	2,47
2	100	La	0,1865	0,0178	10,5	
3	100	Y	0,1011	0,0031	32,6	2,96
		La	0,1120	0,0102	11,0	

a) Influence de la di-n-butylcétone (DBC)

Tableau 6: détermination de D_{La}, D_Y et $S_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
4	75	Y	0,1768	0,0145	12,2	2,96
5	75	La	0,1628	0,0396	4,12	
6	50	Y	0,1596	0,0459	3,48	3,31
7	50	La	0,1033	0,0987	1,05	
8	25	Y	0,0715	0,1292	0,554	3,64
9	25	La	0,0267	0,1750	0,152	

Tableau 7: détermination de D^*_{La}, D^*_{Y} et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Y/La}$
10	75	Y	0,0920	0,0064	14,4	4,02
		La	0,0790	0,0220	3,58	
11	50	Y	0,0875	0,0190	4,61	5,48
		La	0,0455	0,0540	0,842	
12	25	Y	0,0439	0,0525	0,837	7,03
		La	0,0109	0,0916	0,119	

b) Influence de l'acétophénone (APh)

Tableau 8: détermination de D_{La}, D_{Y} et $S_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
13	75	Y	0,1757	0,0165	10,7	2,84
14	75	La	0,1580	0,0420	3,77	
15	50	Y	0,1548	0,0487	3,18	3,18
16	50	La	0,1005	0,1006	0,999	
17	25	Y	0,0699	0,1311	0,533	3,51
18	25	La	0,0275	0,1810	0,152	

Tableau 9 : détermination de D^*_{La}, D^*_Y et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Y/La}$
19	75	Y	0,0966	0,0053	18,2	5,83
		La	0,0756	0,0243	3,12	
20	50	Y	0,0792	0,0142	5,57	6,85
		La	0,0477	0,0587	0,813	
21	25	Y	0,0430	0,0510	0,844	7,60
		La	0,0108	0,0969	0,111	

c) Influence de la hexyl-méthylcétone

Tableau 10 : détermination de D_{La}, D_Y et $S_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
22	75	Y	0,1876	0,0175	10,7	2,95
23	75	La	0,1566	0,0431	3,64	
24	50	Y	0,1554	0,0498	3,12	3,27
25	50	La	0,0978	0,1025	0,954	
26	25	Y	0,0744	0,1309	0,568	3,76
27	25	La	0,0263	0,1741	0,151	

Tableau 11 : détermination de D^*_{La}, D^*_Y et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Y/La}$
28	75	Y	0,1006	0,0080	12,6	3,85
		La	0,0729	0,0223	3,27	
29	50	Y	0,0841	0,0213	3,95	5,08
		La	0,0428	0,0550	0,775	
30	25	Y	0,0427	0,0503	0,850	7,59
		La	0,0093	0,0834	0,112	

d) Influence du di-n-butyléther(DBE)

Tableau 12 : détermination de D_{La}, D_Y et $S_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
31	75	Y	0,1874	0,0173	10,8	2,70
32	75	La	0,1641	0,0408	4,02	
33	50	Y	0,1592	0,0463	3,44	2,58
34	50	La	0,1186	0,0891	1,33	
35	25	Y	0,0804	0,1344	0,599	2,61
36	25	La	0,0404	0,1762	0,229	

Tableau 13 : détermination de D^*_{La}, D^*_Y et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Y/La}$
37	75	Y	0,0975	0,0087	11,2	2,81
		La	0,0830	0,0210	3,95	
38	50	Y	0,0877	0,0173	5,09	5,13
		La	0,0506	0,0510	0,992	
39	25	Y	0,0446	0,0555	0,803	6,12
		La	0,0123	0,0940	0,131	

e) Influence du 1-octanol (loct)

Tableau 14 : détermination de D_{La}, D_Y et $S_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
40	75	Y	0,1568	0,0434	3,62	2,15
41	75	La	0,1300	0,0775	1,68	
42	50	Y	0,0644	0,1418	0,454	2,19
43	50	La	0,0355	0,1716	0,207	
44	25	Y	$2,89.10^{-4}$	0,2042	$1,42.10^{-3}$	2,26
45	25	La	$1,31.10^{-4}$	0,2078	$6,3.10^{-4}$	

Tableau 15 : détermination de D^*_{La}, D^*_Y et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Y/La}$
46	75	Y	0,0846	0,0188	4,51	2,93
		La	0,0646	0,0420	1,54	
47	50	Y	0,0360	0,0569	0,635	5,01
		La	0,0118	0,0930	0,127	
48	25	Y	pas analysé			
		La	pas analysé			

Remarque : le mélange extrait par la solution de 25 % TBP n'a pas été analysé, la concentration en terres rares de la phase organique étant trop faible.

f) Influence du 2-octanol (2oct)

Tableau 16 : détermination de D_{La}, D_Y et $S_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
49	75	Y	0,1623	0,0445	3,65	2,47
50	75	La	0,1270	0,0857	1,48	
51	50	Y	0,0629	0,1440	0,437	2,49
52	50	La	0,0313	0,1780	0,176	
53	25	Y	$2,99.10^{-4}$	0,2021	$0,148.10^{-2}$	2,54
54	25	La	$1,18.10^{-4}$	0,2045	$5,75.10^{-4}$	

Tableau 17 : détermination de D^*_{La}, D^*_Y et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Y/La}$
55	75	Y	0,0815	0,0210	3,88	2,78
		La	0,0629	0,0451	1,40	
56	50	Y	0,0342	0,0520	0,657	5,26
		La	0,0136	0,1089	0,125	
57	25	Y	pas analysé			
		La	pas analysé			

A titre de comparaison, nous donnons dans les tableaux suivants les résultats obtenus par Rieder [61] lors de l'emploi de la MIBC et du kérosène comme diluants.

g) Influence de la méthyl-isobutylcétone (MIBC)

Tableau 18 : détermination de D_{La}, D_Y et $S_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
1	75	Y	0,1763	0,0141	12,5	3,24
2	75	La	0,1588	0,0411	3,85	
3	50	Y	0,1486	0,0422	3,52	3,47
4	50	La	0,1001	0,0986	1,02	
5	25	Y	0,0729	0,1183	0,616	4,12
6	25	La	0,0258	0,1726	0,150	

Tableau 19 : détermination de D^*_{La}, D^*_Y et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Y/La}$
7	75	Y	0,0891	0,0072	12,4	3,66
		La	0,0752	0,0221	3,40	
8	50	Y	0,0803	0,0184	4,36	5,41
		La	0,0423	0,0525	0,805	
9	25	Y	0,0417	0,0556	0,749	7,10
		La	0,0092	0,0871	0,106	

h) Influence du kérosène

Tableau 20 : détermination de D_{La}, D_Y et $S_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
10	75	Y	0,1789	0,0131	13,7	2,74
11	75	La	0,1659	0,0333	4,98	
12	50	Y	0,1576	0,0342	4,61	2,50
13	50	La	0,1290	0,0700	1,84	
14	25	Y	0,0914	0,1009	0,906	2,12
15	25	La	0,0598	0,1397	0,428	

Tableau 21 : détermination de D^*_{La}, D^*_Y et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	%TBP	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D^*_{Ln}	$S^*_{Y/La}$
16	75	Y	0,0935	0,0068	13,7	2,53
		La	0,0813	0,0150	5,43	
17	50	Y	0,0804	0,0169	4,77	2,47
		La	0,0644	0,0338	1,93	
18	25	Y	0,0491	0,0477	1,03	2,62
		La	0,0277	0,0706	0,392	

3.3.- Influence de la proportion relative de La et Y sur l'extraction et la séparation du mélange

Aerny [1] a montré que la séparation d'un mélange La/Y était fortement dépendante du rapport des concentrations initiales des deux terres. Nous avons tenté de vérifier si la dépendance était la même lors de l'extraction par un mélange TBP 50 % dans la MIBC en présence de NH_4NO_3 6 M comme relargant.

Tableau 22 : détermination de D^*_{La}, D^*_Y et $S^*_{Y/La}$

Extr. No	atg. % Y	$[Ln]_{in}$	D^*_{La}	D^*_Y	$S^*_{Y/La}$
1	0,0	0,2046	1,02	----	----
2	10,3	0,2022	0,968	6,68	6,90
3	20,9	0,2007	0,923	5,95	6,45
4	41,6	0,1994	0,852	4,84	5,67
5	50,1	0,1988	0,805	4,36	5,41
6	59,3	0,1996	0,768	3,97	5,17
7	80,2	0,1990	0,724	3,67	5,07
8	100,0	0,2039	-----	3,53	----

3.4.- Influence du type de relargant sur l'extraction du La et de l'Y par un mélange TBP 50 % dans la MIBC

Nous avons effectué des extractions du La et de l'Y avec 3 systèmes différents de relargant :

- $Al(NO_3)_3$ 1,5 M
- NH_4NO_3 6 M
- NH_4NO_3 3 M + HNO_3 3 M

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par Aerny [1] qui a utilisé du $Mg(NO_3)_2$ 2 M comme relargant.

Tableau 23 : détermination de D_Y, D_{La} et $S_{Y/La}$

Extr. No	relargant	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Y/La}$
1	$Al(NO_3)_3$	Y	0,1913	0,0085	22,5	2,22
2	$Al(NO_3)_3$	La	0,1803	0,0179	10,2	
3	NH_4NO_3	Y	0,1550	0,0439	3,53	3,49
4	NH_4NO_3	La	0,1027	0,1007	1,02	
5	NH_4NO_3 + HNO_3	Y	0,0276	0,1908	0,145	6,30
6	NH_4NO_3 + HNO_3	La	0,0048	0,2087	0,023	
7	$Mg(NO_3)_2$	Y	0,1907	0,0099	19,3	3,50
8	$Mg(NO_3)_2$	La	0,1657	0,0300	5,52	

3.5.- Influence de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de différentes terres rares par les mélanges TBP / MIBC et TBP / kérosène

Les travaux de Peppard [46] et ceux de Scargill [47] montrent que la séparation des terres rares est plus efficace lors de l'emploi de HNO_3 comme relargant. Toutefois, les coefficients de partage sont très petits. Nous avons voulu déterminer quelle était l'influence de HNO_3 tout en maintenant la force ionique de la phase aqueuse constante. La variation de la concentration de l'extractant dans la phase organique nous permet de déterminer si nous avons le même mécanisme d'extraction quelle que soit l'acidité de la phase aqueuse.

Pour le système TBP / kérosène, nous avons travaillé avec trois phases aqueuses différentes : - HNO_3 6 M
- HNO_3 3 M + NH_4NO_3 3 M
- NH_4NO_3 6 M

et pour des phases organiques 100, 75, 50, 25% TBP dans la kérosène.

Pour le système TBP / MIBC, seules les extractions par un mélange TBP 50% dans la MIBC ont été effctuées. La MIBC n'étant pas stable au contact d'une phase aqueuse très acide, nous avons pas extrait les solutions 6 M en HNO_3.

3.5.1.- Extractions de différentes terres rares par le système TBP / kérosène

Tableau 24 : extractions d'une solution HNO_3 6 M et $Ln(NO_3)_3$ env. 0,2 M

Extr. No	Ln	% TBP	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
1	La	100	0,0226	0,1938	0,117	----
2	La	75	0,0119	0,2005	0,059	----
3	La	50	0,0046	0,2036	0,022	----
4	La	25	0,0008	0,2051	0,004	----
5	Nd	100	0,0495	0,1805	0,274	2,34
6	Nd	75	0,0315	0,2005	0,157	2,65
7	Nd	50	0,0151	0,2147	0,070	3,13
8	Nd	25	0,0033	0,2211	0,015	3,78
9	Sm	100	0,0727	0,1539	0,472	4,03
10	Sm	75	0,0495	0,1826	0,271	4,58
11	Sm	50	0,0258	0,2060	0,125	5,58
12	Sm	25	0,0068	0,2213	0,031	7,65
13	Gd	100	0,0651	0,1387	0,468	4,00
14	Gd	75	0,0465	0,1370	0,277	4,68
15	Gd	50	0,0262	0,1878	0,140	6,25
16	Gd	25	0,0073	0,2026	0,036	9,00

Tableau 24 (suite)

Extr. No	Ln	% TBP	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
17	Dy	100	0,0749	0,1264	0,592	5,06
18	Dy	75	0,0538	0,1496	0,359	6,06
19	Dy	50	0,0322	0,1737	0,185	8,26
20	Dy	25	0,0088	0,1945	0,045	11,30
21	Er	100	0,0771	0,1421	0,542	4,63
22	Er	75	0,0565	0,1672	0,338	5,71
23	Er	50	0,0324	0,1913	0,169	7,54
24	Er	25	0,0085	0,2128	0,040	9,95
25	Yb	100	0,0662	0,1624	0,407	3,48
26	Yb	75	0,0460	0,1864	0,247	4,17
27	Yb	50	0,0243	0,2080	0,117	5,22
28	Yb	25	0,0058	0,2200	0,026	6,50
29	Y	100	0,0621	0,1490	0,417	3,56
30	Y	75	0,0443	0,1689	0,262	4,44
31	Y	50	0,0248	0,1883	0,132	6,00
32	Y	25	0,0070	0,2020	0,035	8,75

Tableau 25 : extractions d'une solution HNO_3 3 M, NH_4NO_3 3 M et $Ln(NO_3)_3$ env. 0,2 M

Extr. N°	Ln	% TBP	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
33	La	100	0,0388	0,1724	0,225	----
34	La	75	0,0228	0,1857	0,123	----
35	La	50	0,0098	0,1971	0,050	----
36	La	25	0,0021	0,2009	0,011	----
37	Nd	100	0,0754	0,1496	0,504	2,24
38	Nd	75	0,0487	0,1762	0,276	2,24
39	Nd	50	0,0255	0,1986	0,128	2,57
40	Nd	25	0,0069	0,2142	0,032	3,02
41	Sm	100	0,0980	0,1207	0,813	3,61
42	Sm	75	0,0703	0,1529	0,460	3,74
43	Sm	50	0,0412	0,1852	0,223	4,48
44	Sm	25	0,0132	0,2118	0,062	5,83
45	Gd	100	0,0911	0,1135	0,802	3,56
46	Gd	75	0,0661	0,1505	0,438	3,56
47	Gd	50	0,0404	0,1730	0,234	4,70
48	Gd	25	0,0136	0,1945	0,070	6,55

Tableau 25 (suite)

Extr. No	Ln	% TBP	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
49	Dy	100	0,1020	0,0952	1,07	4,76
50	Dy	75	0,0737	0,1216	0,606	4,92
51	Dy	50	0,0470	0,1515	0,310	6,22
52	Dy	25	0,0163	0,1824	0,089	8,33
53	Er	100	0,0961	0,1173	0,819	3,64
54	Er	75	0,0724	0,1420	0,510	4,15
55	Er	50	0,0475	0,1715	0,277	5,56
56	Er	25	0,0153	0,1024	0,076	7,07
57	Yb	100	0,0745	0,1451	0,514	2,28
58	Yb	75	0,0514	0,1722	0,298	2,42
59	Yb	50	0,0294	0,1954	0,150	3,01
60	Yb	25	0,0089	0,2131	0,042	3,90
61	Y	100	0,0827	0,1193	0,693	3,08
62	Y	75	0,0608	0,1474	0,413	3,36
63	Y	50	0,0364	0,1708	0,213	4,26
64	Y	25	0,0125	0,1919	0,065	5,91

Tableau 26 : extractions de solutions NH_4NO_3 6 M et $Ln(NO_3)_3$ env. 0,2 M

Extr. No	Ln	% TBP	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
65	La	100	0,1865	0,0178	10,5	----
66	La	75	0,1659	0,0333	4,98	----
67	La	50	0,1299	0,0674	1,93	----
68	La	25	0,0598	0,1397	0,428	----
69	Nd	100	0,1651	0,0091	18,2	1,73
70	Nd	75	0,1612	0,0194	8,33	1,67
71	Nd	50	0,1350	0,0428	3,15	1,71
72	Nd	25	0,0759	0,1148	0,661	1,54
73	Sm	100	0,1626	0,0058	28,3	2,71
74	Sm	75	0,1598	0,0123	13,0	2,61
75	Sm	50	0,1537	0,0307	5,01	2,72
76	Sm	25	0,1043	0,0849	1,23	2,87
77	Gd	100	0,1703	0,0058	29,5	2,81
78	Gd	75	0,1687	0,0110	15,4	3,09
79	Gd	50	0,1516	0,0309	4,91	2,67
80	Gd	25	0,1140	0,0808	1,41	3,29
81	Dy	100	0,1764	0,0046	38,2	3,64
82	Dy	75	0,1755	0,0100	17,6	3,53
83	Dy	50	0,1537	0,0226	6,81	3,70
84	Dy	25	0,1210	0,0810	1,50	3,50
85	Er	100	0,1770	0,0051	34,8	3,31
86	Er	75	0,1759	0,0105	16,8	3,37
87	Er	50	0,1632	0,0275	5,95	3,23
88	Er	25	0,1150	0,0810	1,42	3,32
89	Yb	100	0,1655	0,0107	15,5	1,48

Extr. No	Ln	% TBP	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
90	Yb	75	0,1608	0,0216	7,44	1,49
91	Yb	50	0,1392	0,0488	2,85	1,55
92	Yb	25	0,0789	0,1157	0,682	1,59
93	Y	100	0,1848	0,0070	26,2	2,49
94	Y	75	0,1757	0,0143	12,3	2,48
95	Y	50	0,1607	0,0379	4,23	2,19
96	Y	25	0,0969	0,1098	0,883	2,06

3.5.2.- Extractions de différentes terres rares par le système TBP 50 % dans la MIBC

a) relargant NH_4NO_3 6 M voir tableau 1

b) relargant HNO_3 3 M + NH_4NO_3 3 M

Tableau 27 :

Extr. No	Ln	$[Ln]_{org}$	$[Ln]_{aq}$	D_{Ln}	$S_{Ln/La}$
1	La	0,0048	0,2087	0,023	----
2	La	0,0138	0,2110	0,066	2,87
3	Sm	0,0256	0,2063	0,124	5,39
4	Gd	0,0239	0,1892	0,121	5,26
5	Dy	0,0283	0,1756	0,161	7,00
6	Er	0,0280	0,1911	0,146	6,35
7	Yb	0,0201	0,1921	0,104	4,53
8	Y	0,0276	0,1908	0,145	6,31

IV - Discussion des résultats

4.1. - Influence du diluant sur l'extraction et la séparation des terres rares

4.1.1. - Comparaison de l'influence de la MIBC et du kérosène

a) l'utilisation de la MIBC comme diluant nous amène à constater les effets suivants (tableau 1,2,3 et figure 1,3) :

- dans la série des terres rares les coefficients de partage et les facteurs de sélectivités par rapport à La passent par un maximum au niveau du Dy,
- il existe une discontinuité au niveau du Gd. Cette discontinuité dans la série des terres rares est générale à la plupart de leurs propriétés.
- les coefficients de partage sont plus petits pour les terres seules que ceux obtenus lors de leur extraction en présence de La. Nous en déduisons un effet relargant du La sur les autres terres rares.
- le coefficient de partage du La seul est plus grand que ceux obtenus en présence d'une autre terre rare. D^{*}_{La} diminue légèrement avec l'augmentation du numéro atomique de l'élément coextrait. Nous avons donc un effet antirelargant de la terre la mieux extraite sur le La, quantitativement moins extrait.
- ces deux effets, relargant de la terre la moins extraite et antirelargant de la terre la mieux extraite sont généralisable à toute la série des terres rares, quelle que soit la paire étudiée.

- la conjugaison de ces deux effets fait que nécessairement la séparation est plus efficace lors de l'extraction simultanée de deux terres que celle calculée par le rapport des coefficients de partage des terres rares seules.

b) lors de l'extraction des terres rares en milieu TBP / kérosène, on constate (tableau 4,5 et figure 2,3) :

- les coefficients de partage et les facteurs de sélectivité sont maximum pour le Dy. Une discontinuité est présente au niveau du Gd.
- les coefficients de partage des terres seules sont plus grands que ceux obtenus lors de l'extraction en présence du La. Nous avons donc un effet antirelargant du La sur la terre mieux extraite.
- les coefficients de partage du La obtenus lors de l'extraction en présence d'une autre terre sont plus grands que le coefficient de partage du La seul. D^{*}_{La} augmente légèrement avec l'augmentation du numéro atomique de la terre rare coextraite. Nous avons donc un effet relargant de la terre la mieux extraite sur le La.
- la conjugaison de ces deux effets, relargant et antirelargant fait que la séparation effective de deux terres rares est moins bonne que celle calculée à partir du rapport des coefficients de partage des deux terres isolées.

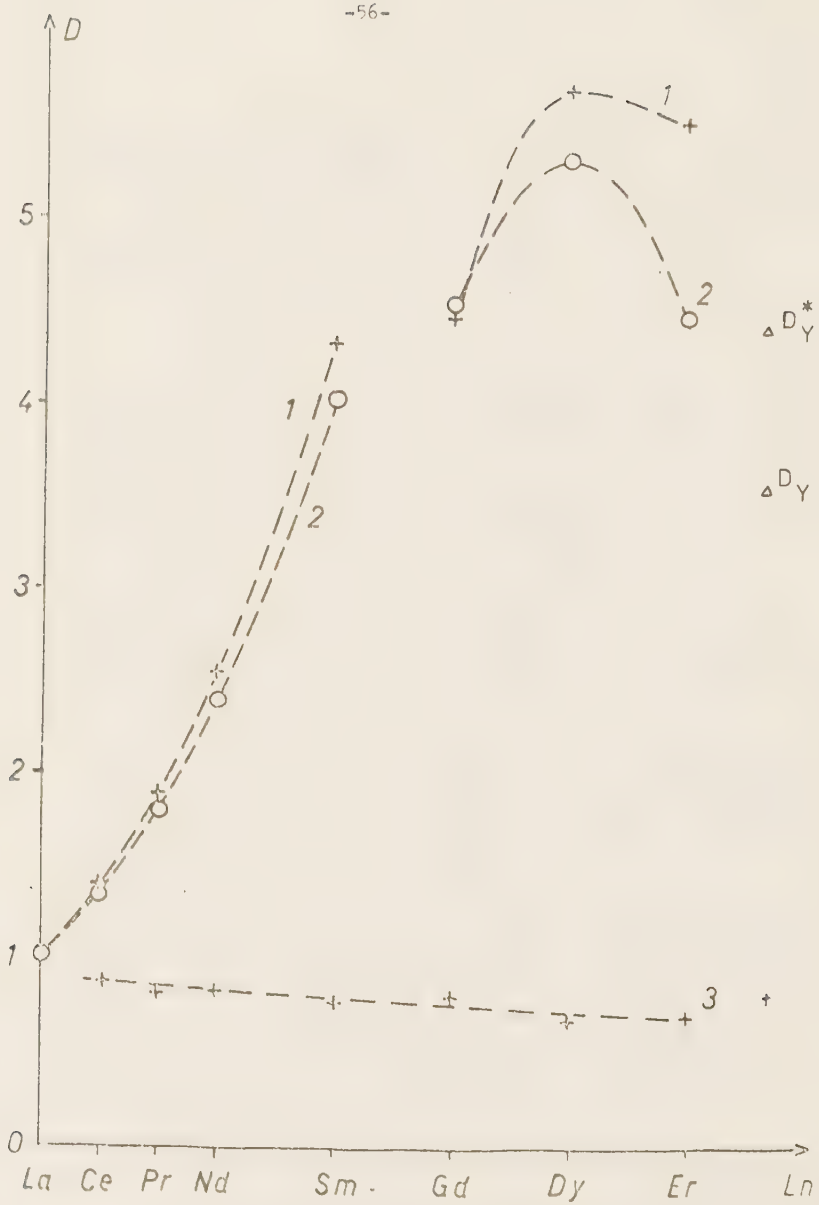


Figure 1: coefficients de partage des terres rares

extractant: TBP 50% dans la MIBC

1: D^*_{Ln} 2: D_{Ln} 3: D^*_{La}

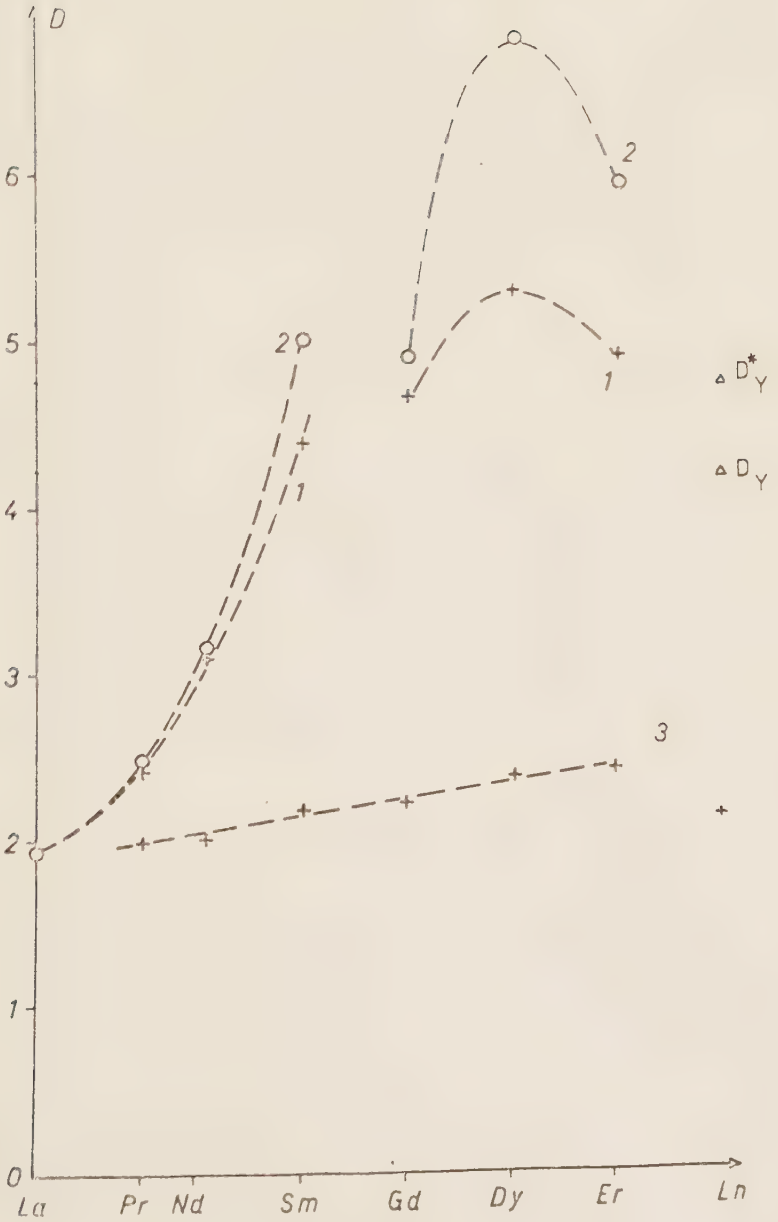


Figure 2: coefficients de partage des terres rares

extractant: TBP 50% dans le kérosène

1: D^*_{Ln} 2: D_{Ln} 3: D^*_{La}

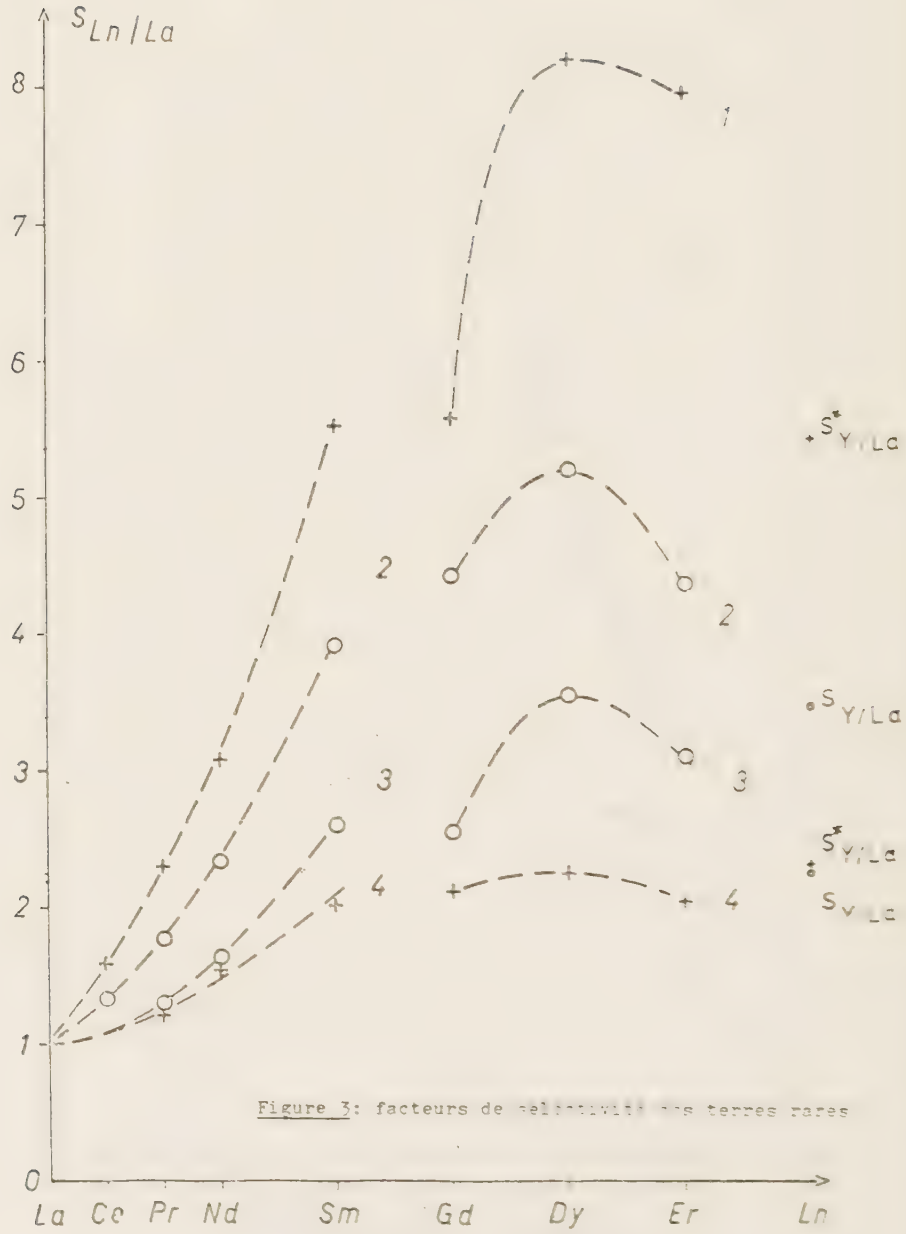


Figure 3: facteurs de sélectivité des terres rares

extractants: TBP 50% dans la MIBC 1: $S^*_{Ln/La}$ 2: $S_{Ln/La}$

TBP 50% dans le kérosène 3: $S^*_{Ln/La}$ 4: $S_{Ln/La}$

Si l'on compare les effets de la MIBC et ceux du kérosène, on constate donc des différences très importantes :

- les coefficients de partage sont plus petits en présence de la MIBC qu'en présence du kérosène. Ceci est conforme au fait que généralement plus le diluant est polaire, plus l'extraction est faible.
- de manière opposée, la sélectivité est plus grande pour un système TBP / MIBC que pour le système TBP / kérosène.
- la différence la plus frappante est certainement l'effet d'une terre sur l'autre. L'effet antirelargant de la terre la mieux extraite dans le système TBP / MIBC devient effet relargant dans le système TBP / kérosène, et inversément l'effet relargant de la terre la moins extraite dans le système TBP / MIBC devient effet antirelargant dans le système TBP / kérosène.

4.1.2.- Comparaison de l'influence de divers diluants oxygénés

Nous avons choisis trois types de diluants oxygénés à caractères chimiques très différents (cétones, alcools, éther) afin de déterminer si les différences constatées entre la MIBC et le kérosène se reproduisaient pour d'autres diluants. D'autre part, nous voulions déterminer l'importance relative de la structure et du groupe fonctionnel dans l'influence du diluant.

Pour comparer les divers diluants, nous avons effectué une série d'extractions sur le couple La/Y en faisant varier la composition du mélange extractant. Les résultats de cette étude nous amènent à faire les constatations suivantes (tableaux 6 à 21 et figures 4 à 19) :

- les diluants appartenant à 3 catégories de produits chimiques différents, cette différenciation se retrouve dans leur influence sur l'extraction et la séparation du couple.
- les cétones ont environ toutes la même influence sur les coefficients de partage et les facteurs de sélectivité. On peut noter cependant que les coefficients de partage croissent légèrement selon la séquence suivante :
  HMC < APh < MIBC < DBC.
  On a dans tous les cas un effet antirelargant de l'Y sur le La et un effet relargant du La sur l'Y. Ce second est nettement plus prononcé pour l'APh que pour les autres cétones.
  Les facteurs de sélectivité $S_{Y/La}$ et $S^{*}_{Y/La}$ augmentent avec la dilution du TBP dans le mélange, $S^{*}_{Y/La}$ augmente cependant beaucoup plus rapidement que $S_{Y/La}$.
  La structure du diluant semble donc pas avoir une importance très importante dans ses caractéristiques comme diluant, le groupe fonctionnel jouant le rôle le plus important.

- le DBE a une influence assez semblable à celle des cétones en ce qui concerne l'extraction de l'Y. L'extraction du La

est par contre plus grande dans ce cas. Par conséquent les facteurs de sélectivité sont sont plus petits dans le cas du DBE que lors de l'emploi de cétones. $S_{Y/La}$ est pratiquement constant quelle que soit la dilution de l'extractant. $S^{*}_{Y/La}$ passe par un minimum pour un mélange avec 80% de TBP.

- les alcools à longue chaîne diminuent très fortement le pouvoir extractant du TBP. Cette diminution est beaucoup plus rapide que pour les autres diluants étudiés. Le mécanisme de l'extraction est dans ce cas différent de celui généralement admis (cf. chap. 4.5.-).
- l'influence du diluant sur les coefficients de partage ne dépend pas seulement du moment dipolaire de la molécule de diluant. En effet, la diminution des coefficients de partage est fonction de la séquence suivante : éther ≈ cétones alcools.

  Les moments dipolaires sont pour ces diluants les suivants : DBE : 1,22; cétones : 2,7; alcools : 1,7. Les constantes diélectriques de ces solvants sont : DBE : 3,08; cétones : 13,1; alcools : 10,3. Seul un changement du mécanisme d'extraction dans le cas des alcools permet d'expliquer le comportement très différent de ce type de diluant.
- le kérosène se distingue de ces trois types de diluants. Les coefficients de partage D et D^{*} sont assez proches eux aussi et ne varient que peu avec la dilution du TBP (figures 11 et 19).

- le rôle du diluant dans l'amélioration de la séparation du couple La/Y peut être constaté dans le tableau ci-dessous en comparant les différents rapports S^*/S calculés à partir des différents résultats expérimentaux.

Diluants	S^*/S 75% TBP	50% TBP	25% TBP
acétophénone	2,05	2,15	2,17
di-n-butylcétone	1,36	1,66	1,93
hexyl-méthylcétone	1,31	1,55	2,02
méthyl-isobutylcétone	1,13	1,56	1,72
di-n-butylether	1,04	1,99	2,34
1-octanol	1,36	2,29	---
2-octanol	1,13	2,11	---
kérosène	0,923	0,988	1,24

- cependant, pour effectuer le choix du solvant, il faut se baser sur le facteur de sélectivité réel et non sur le rapport S^*/S. D'autre part, le prix du solvant doit être pris en considération pour apprécier un procédé de séparation préparative. Pour les différents diluants étudiés, ces prix sont actuellement les suivants (liste Fluka 1973) :
acétophénone Fr. 13.- le litre / di-n-butylcétone Fr. 210.- hexyl-méthylcétone Fr. 84.- / méthyl-isobutylcétone Fr. 8.- di-n-butylether Fr. 11.- / 1-octanol Fr. 52.- / 2-octanol Fr. 14.- / kérosène Fr. 6.-.
L'acétophénone nous semble tant du point de vue du prix, que de celui de son efficacité, le diluant le mieux approprié pour une séparation du couple La/Y.

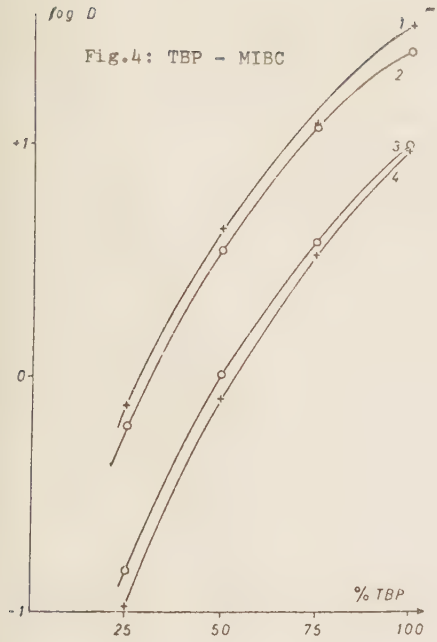


Fig.4: TBP - MIBC

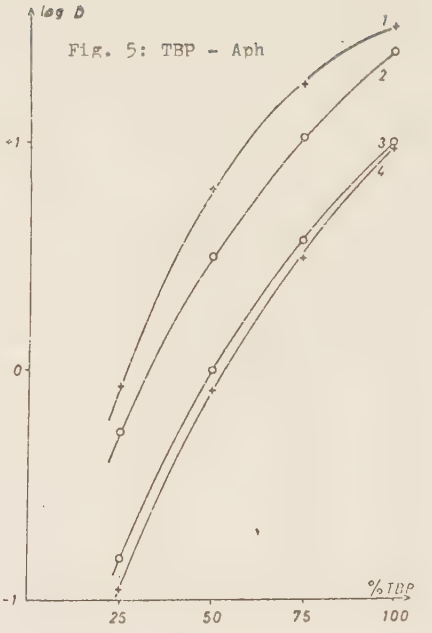


Fig. 5: TBP - Aph

Fig.6: TBP - HMC

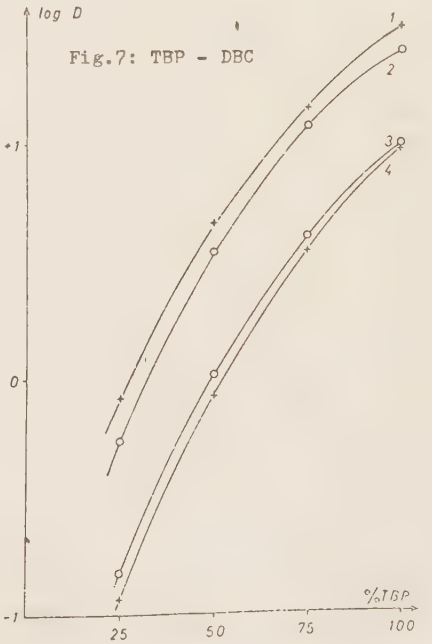


Fig.7: TBP - DBC

Figures 4 à 7: coefficients de partage de La et Y en fonction du diluant

1: D_Y^* 2: D_Y 3: D_{La} 4: D_{La}^*

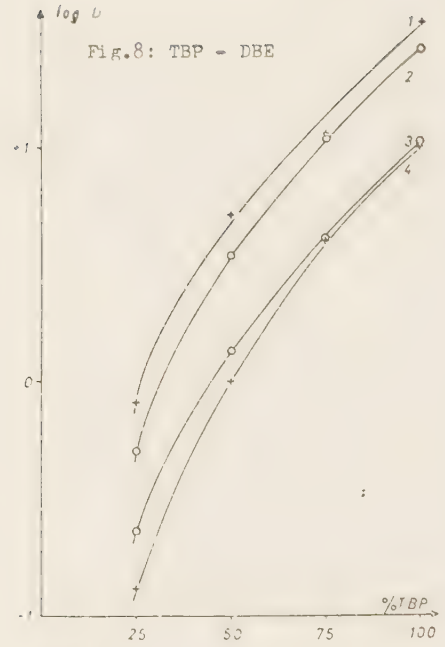


Fig.8: TBP - DBE

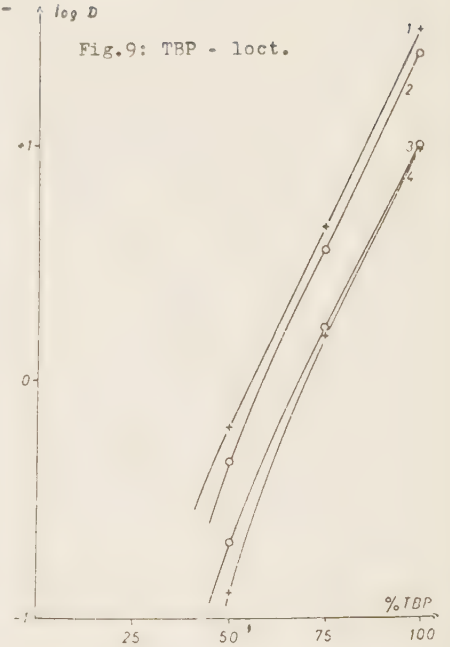


Fig.9: TBP - 1oct.

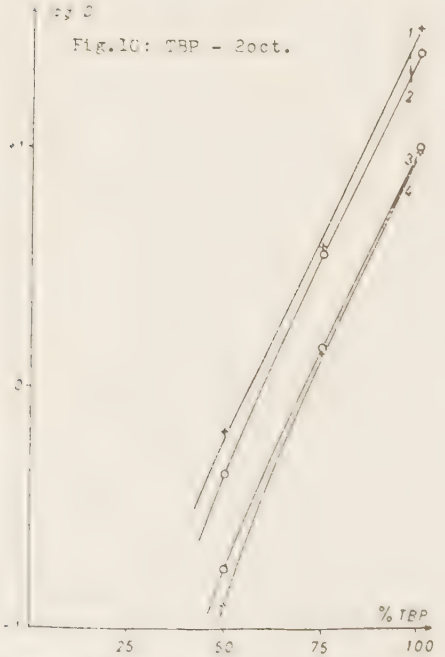


Fig.10: TBP - 2oct.

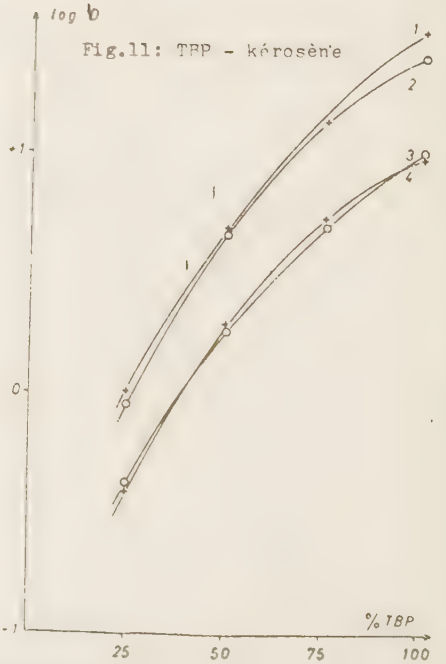
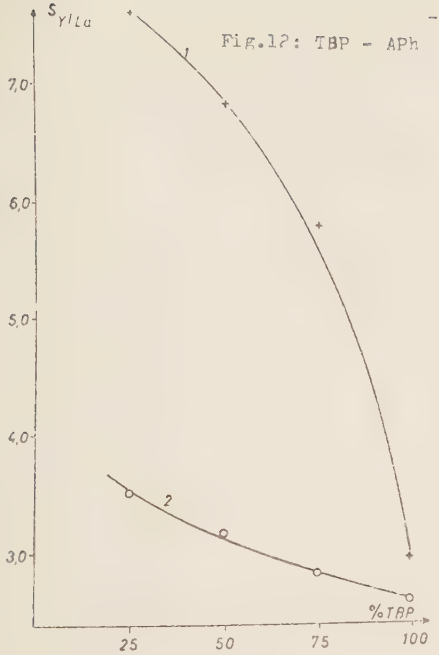
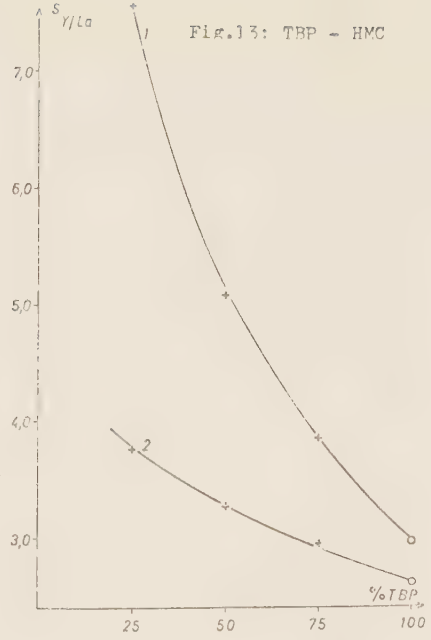


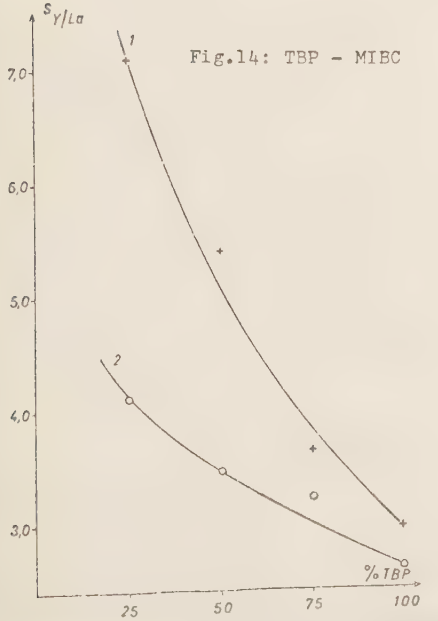
Fig.11: TBP - kérosène

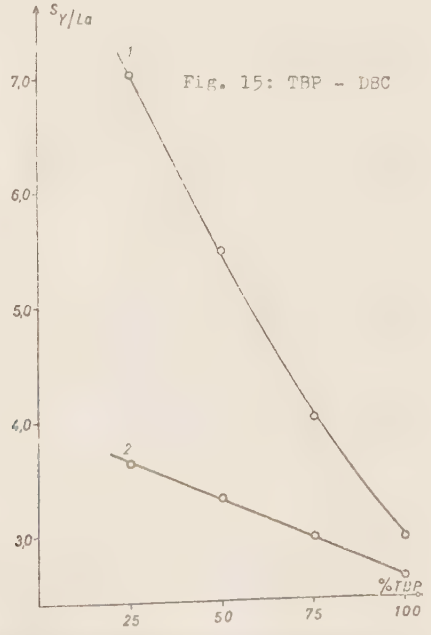
Figures 8 à 11: coefficients de partage de La et Y en fonction du diluant

1: D_Y^* 2: D_Y 3: D_{La} 4: D_{La}^*









Figures 12 à 15: facteurs de sélectivité de La et Y en fonction du diluant

1: $S^{*}_{Y/La}$ 2: $S_{Y/La}$

Fig.16: TBP - 2oct.

Fig.17: TBP - 1oct.

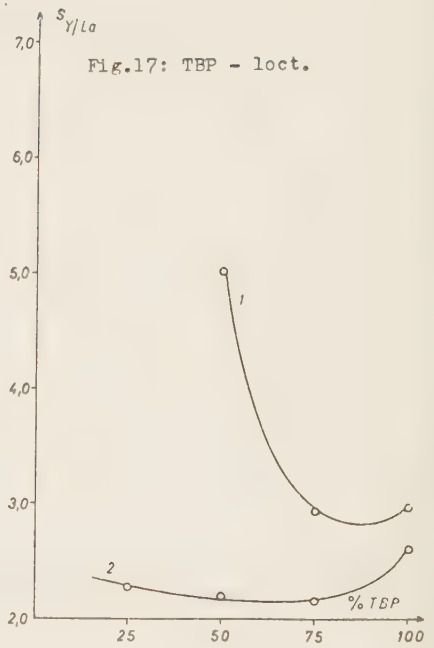


Fig. 18: TBP - DBE

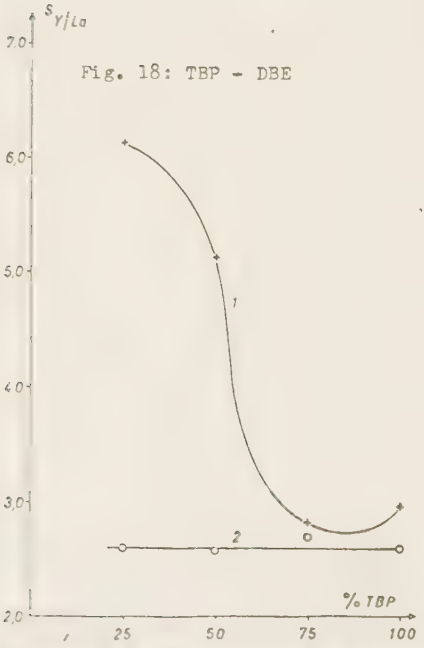
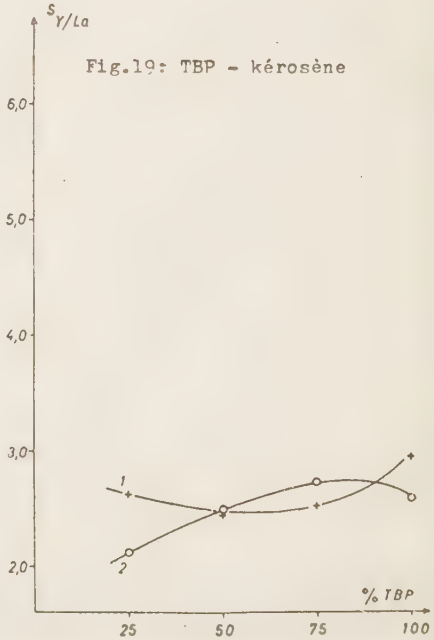


Fig.19: TBP - kérosène



Figures 16 à 19: facteurs de sélectivité de La et Y en fonction du diluant

1: $S^{\bullet}_{Y/La}$ 2: $S_{Y/La}$

4.2.- Influence de la proportion relative de deux terres

Lors de l'extraction des terres rares pour un système TBP / MIBC, nous avons constaté un effet antirelargant de la terre la mieux extraite et inversément un effet relargant de la terre la moins extraite. Si l'on étudie l'évolution de ces deux effets en fonction de la proportion relative de La et d'Y dans un mélange à extraire, on constate que ces deux effets augmentent avec l'augmentation de la quantité de l'élément auquel ils sont dus. L'effet relargant du La est maximum pour une proportion maximale de La dans le mélange et réciproquement l'effet antirelargant de l'Y est maximum pour une quantité maximum de Y dans le mélange.

D^*_{La} varie de 1,0 à 0,7 pour la proportion de Y passant de 0 à 100% ; la valeur limite étant obtenue par extrapolation.

D^*_{Y} passe de 3,5 pour 0% de La à 7 pour plus de 90% de La.

L'effet relargant de La étant plus important que l'effet antirelargant de l'Y, le facteur de sélectivité diminue avec l'augmentation de la proportion de Y dans le mélange.

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par Aerny [1] . En utilisant du $Mg(NO_3)_2$ 2 M comme relargant, il obtient des résultats assez semblables. La différence essentielle est l'apparition d'un maximum pour D^*_{Y} pour un rapport La/Y = 1.

Figure 20: coefficients de partage et facteurs de sélectivité d'un mélange La et Y en fonction de la proportion relative de Y dans la mélange initial.

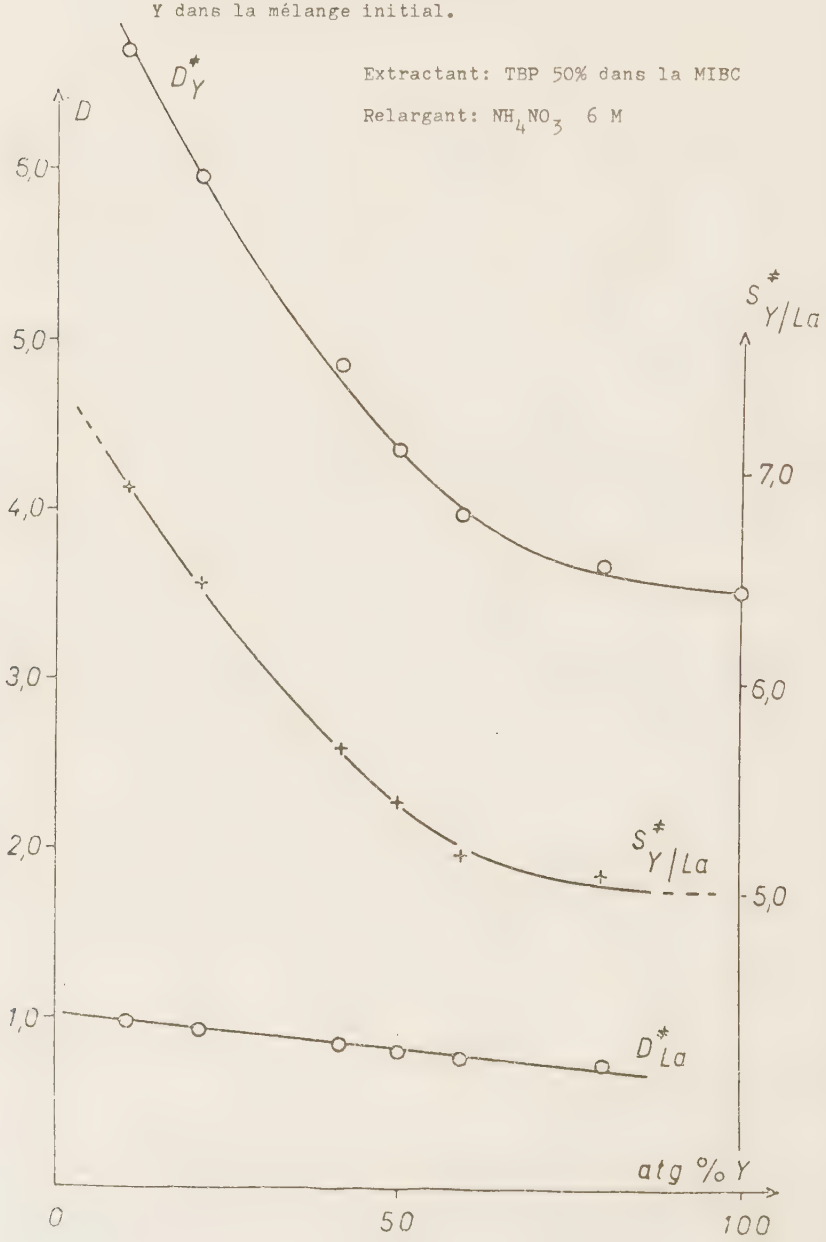
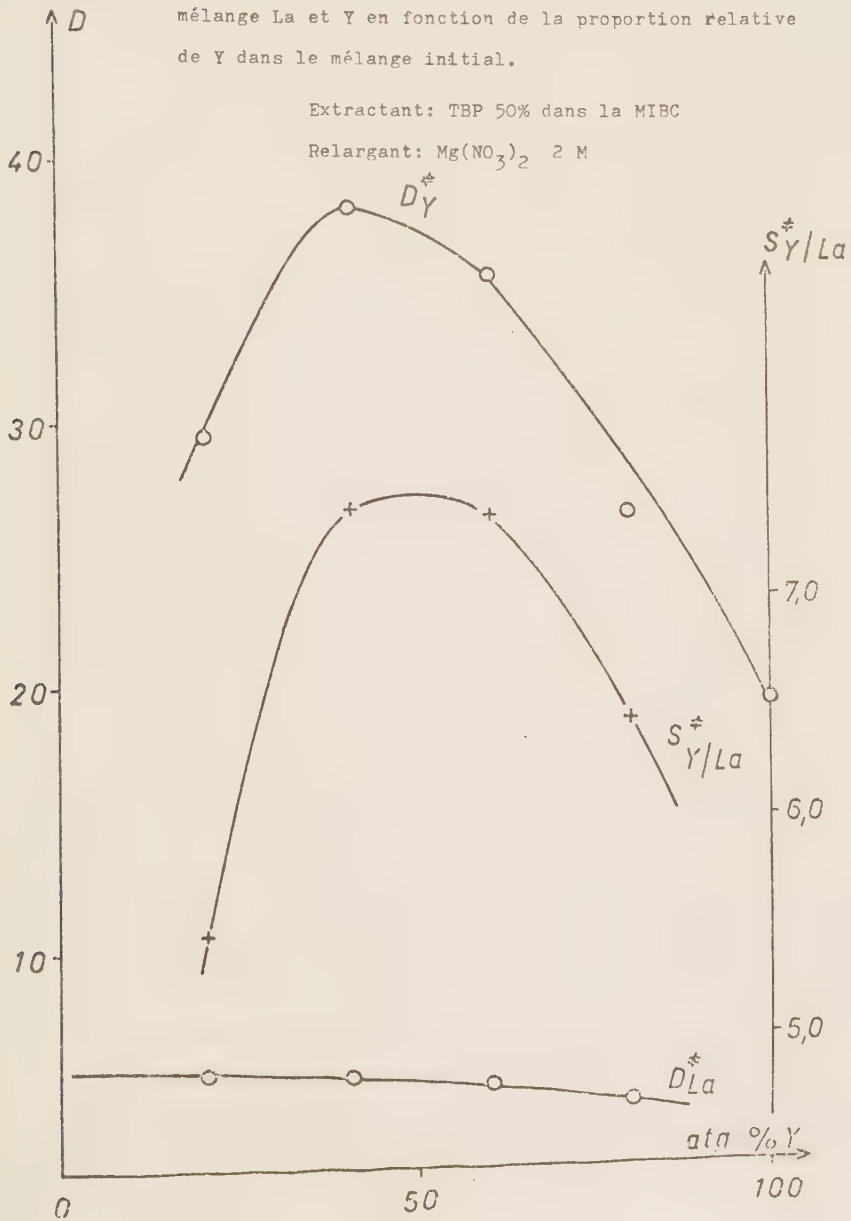


Figure 21: coefficients de partage et facteur de sélectivité d'un mélange La et Y en fonction de la proportion relative de Y dans le mélange initial.

Extractant: TBP 50% dans la MIBC

Relargant: $Mg(NO_3)_2$ 2 M



4.3.- Influence du type de relargant

L'influence sur les coefficients de partage du cation du sel relargant est très importante (voir tableau 23). A normalité égale, le pouvoir relargant des nitrates diminue selon la séquence suivante : $Al(NO_3)_3 > Mg(NO_3)_2 > NH_4NO_3$. Ces résultats sont en accord avec le fait généralement admis que le pouvoir relargant diminue avec l'augmentation du rayon atomique du cation du relargant. L'acide nitrique a un pouvoir relargant très inférieur à celui des sels.
Le choix du relargant dépend de nombreux critères et son extractabilité doit être considérée aussi bien que son pouvoir relargant. Le NH_4NO_3 présente l'avantage de n'être que peu extrait, environ 1% pour 100% TPB et une phase aqueuse 6 M en sel (détermination par distillation de NH_3 à la vapeur d'eau). De plus, son élimination est facile par simple calcination des sels réextraits de la phase organique.

4.4.- Influence de l'acidité de la phase aqueuse

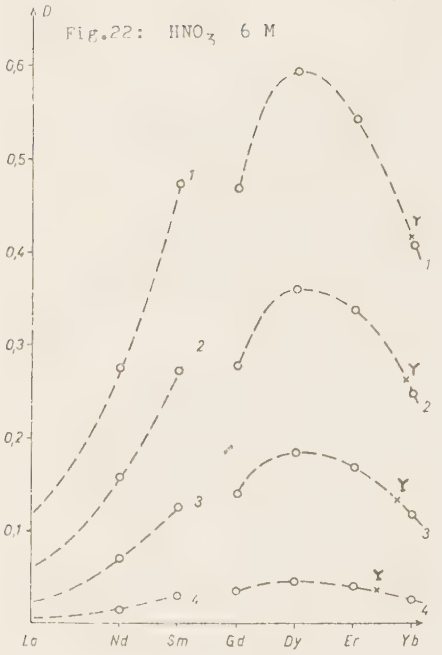
Les travaux de Peppard [46] et de Scargill [47] montrent qu'avec l'augmentation de la concentration en HNO_3 dans la phase aqueuse, les coefficients de partage des terres lourdes augmentent plus rapidement que ceux des terres légères. Pour déterminer l'influence due uniquement à l'acidité, nous avons étudié l'évolution des coefficients de partage en maintenant constante la concentration en relargant et en faisant varier la proportion H^+/NH_4^+ .

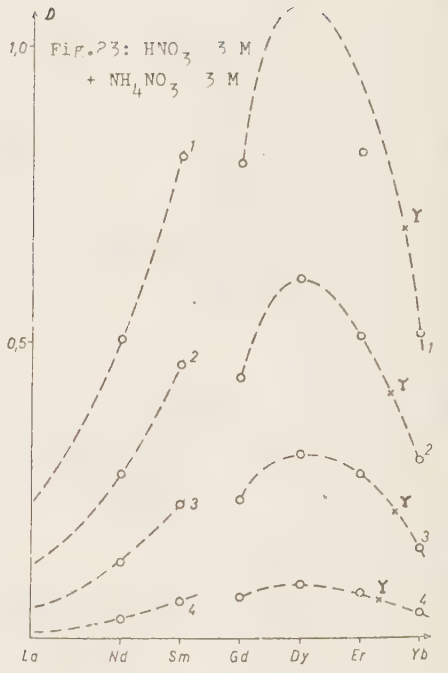
Pour n'importe quelle terre rare étudiée, les coefficients de partage diminuent avec l'acidité croissante. Cet effet est dû à l'extraction d'acide nitrique par le TBP qui diminue la concentration en TBP libre dans la phase organique. L'équilibre d'extraction est ainsi déplacé en faveur de la phase aqueuse.

Cette diminution des coefficients de partage en fonction de la concentration en acide devient de moins en moins importante quand on progresse dans la série des terres rares. Il en découle une augmentation des facteurs de sélectivité avec l'acidité croissante.

Les coefficients de partage sont maximum pour le Dy ; il faut apparemment une acidité de l'ordre de 12 à 15 M pour que les terres avec des numéros atomiques plus grands que celui du Dy soient mieux extraites que ce dernier. L'augmentation de l'acidité présente pratiquement des inconvénients, la stabilité du TBP est moins grande, certains diluants sont inemployables et surtout les coefficients de partage sont très faibles.

- avec la diminution de la concentration du TBP, nous avons une diminution des coefficients de partage par simple effet de la loi d'action de masse. Cette diminution est moins importante pour les terres lourdes que pour les légères. Il en résulte une amélioration de la séparation des terres rares avec la diminution du pourcentage de TBP dans le mélange extractant.
- si l'on compare l'effet de l'acidité lors de l'emploi de la MIBC plutôt que le kérosène comme diluant, on observe les mêmes effets. L'amplitude de ces effets est plus importante





Figures 22 à 24: coefficient de partage des terres rares en fonction de l'acidité du relargant.

Extractant: TBP - kérosène

1: 100% TBP

2: 75% TBP

3: 50% TBP

4: 25% TBP

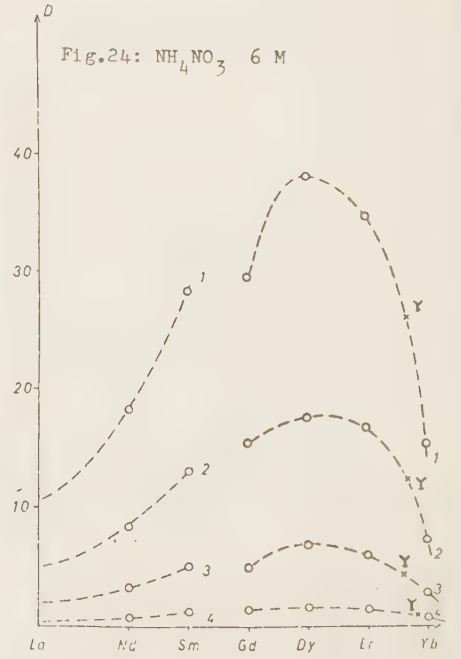


Fig.25: 25% TBP dans kérosène

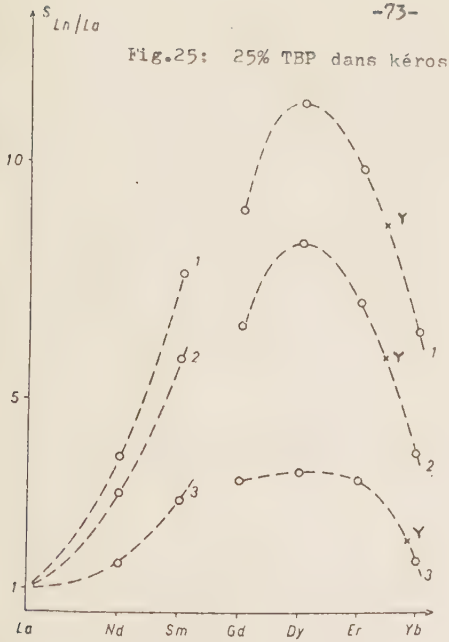


Fig.26: 50% TBP

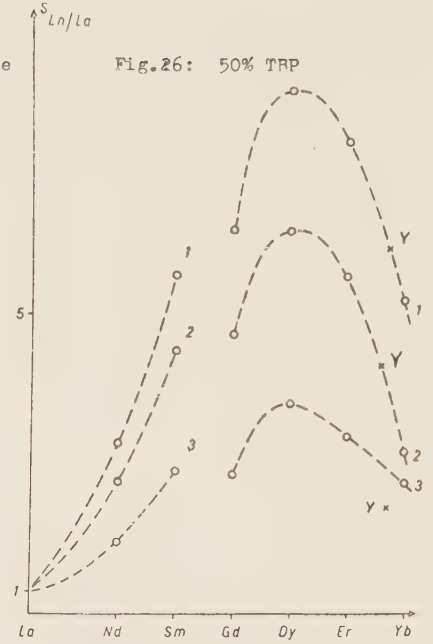


Fig.27: 75% TBP

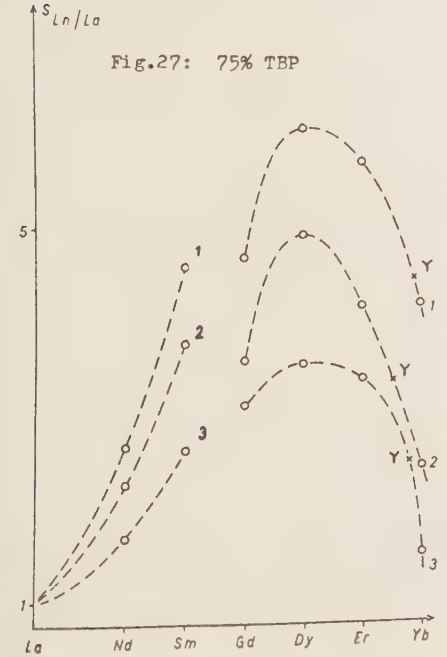
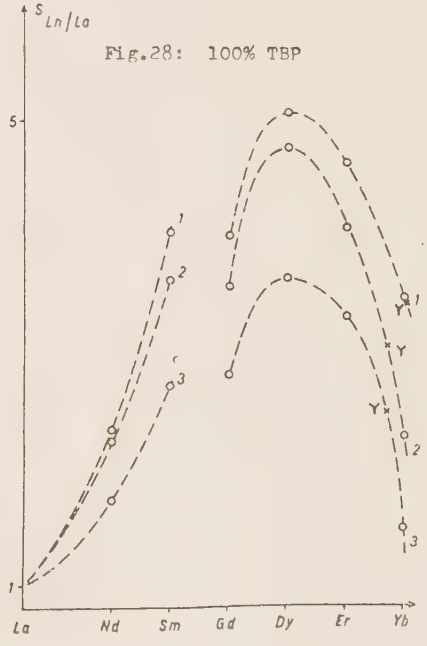
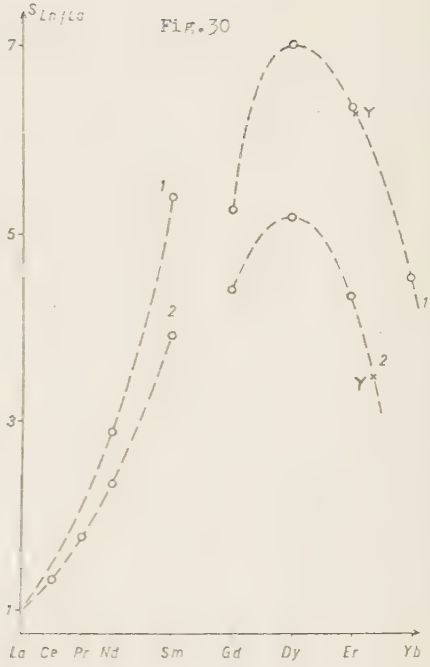


Fig.28: 100% TBP



Figures 25 à 28: facteurs de sélectivité en fonction de l'acidité

1: NH_4NO_3 6 M 2: NH_4NO_3 3 M + HNO_3 3 M 3: HNO_3 6 M



Figures 29 et 30: coefficients de partage et facteurs de sélectivité par rapport au La des terres rares en fonction de l'acidité du relargant.

Extractant: 50% TBP dans la MIBC

1: NH_4NO_3 6 M 2: NH_4NO_3 3 M + HNO_3 3 M

avec le MIBC, les coefficients de partage diminuent plus vite avec l'augmentation de l'acidité.

En résumé, on constate que les coefficients de partage sont maximum pour une phase aqueuse non acide et pour du TBP non dilué. Au contraire, les facteurs de sélectivité, donc la séparation est la meilleure pour une forte acidité de la phase aqueuse et une forte dilution du TBP; cet effet est supérieur pour la MIBC que pour le kérosène comme diluant.

4.5.- Nature de l'espèce extraite

Il est généralement admis que les terres rares sont extraites sous la forme solvates du type $Ln(NO_3)_3.3TBP$. (voir 2. 4.1). Nous avons vu par ailleurs que, en première approximation, l'extraction suit la loi $\log D = x \log TBP_{libre} + cste$ où x est le nombre de solvatation. Si nous appliquons cette formule aux différentes extractions effectuées à différentes dilution de TBP, nous pouvons estimer graphiquement le nombre de solvatation, qui est égal à la pente de la droite obtenue en reportant log D en fonction de $\log TBP_{libre}$. La concentration en TBP_{libre} est dépendante du nombre de solvatation, ce qui nous oblige à estimer ce dernier par approximation successives. Nous avons effectués ces calculs pour l'extractions des terres rares seules par les systèmes TBP / MIBC et TBP / kérosène en présence de NH_4NO_3 6 M comme relargant. Nous avons de même tenter d'évaluer le nombre de solvatation du La et de l'Y lors de leur extractions par le TBP dans divers diluants (cétones, ether, alcools, kérosène) afin de déterminer si ces derniers influencaient la nature du complexe extrait.

Ln	système extractant	nb de solvatation
La	TBP / MIBC	3,2
La	TBP / DBC	3,0
La	TBP / HMC	3,0
La	TBP / APh	3,1
La	TBP / DBE	3,0
La	TBP / kérosène	2,3
Y	TBP / MIBC	2,5
Y	TBP / DBC	2,4
Y	TBP / HMC	2,5
Y	TBP / APh	2,5
Y	TBP / DBE	2,4
Y	TBP / kérosène	2,1
Nd	TBP / MIBC	2,7
Nd	TBP / kérosène	2,2
Sm	TBP / MIBC	2,5
Sm	TBP / kérosène	2,0
Gd	TBP / MIBC	2,4
Gd	TBP / kérosène	2,0
Dy	TBP / MIBC	2,4
Dy	TBP / kérosène	2,0
Er	TBP / MIBC	2,4
Er	TBP / kérosène	2,0
Yb	TBP / MIBC	2,5
Yb	TBP / kérosène	2,0

Ces résultats nous permettent de faire plusieurs remarques :

- la pente des droites, correspondant au nombre de solvatation, varie entre 2,3 et 2,0 en milieu TBP / kérosène et entre 3.2 et 2,4 en milieu TBP / diluant oxygéné. On peut déduire de nos valeurs qu'on peut attribuer seulement au La un nombre de solvatation de 3 dans les systèmes TBP / diluant oxygéné. Ce nombre correspond à celui généralement admis par la plupart des auteurs dans le système TBP / kérosène.
- dans la série des terres légères, la valeur des pentes décroît avec l'augmentation du numéro atomique. Dans la série des terres lourdes ce nombre peut être admis comme constant.
- selon les considérations données antérieurement (voir chap. 2.4.1), on peut admettre les nombres de solvatations suivants :

  système TBP / kérosène, 2 pour toute la série des terres rares; résultats en accord avec les constations de Peppard 46 .

  Systèmes TBP / diluants oxygénés, 3 pour le La et les terres les plus légères (jusqu'au Nd probablement), 2,5 pour les terres lourdes. Ce dernier nombre pourrait s'expliquer par la formation de dimères ou éventuellement par la présence simultanée de di- et trisolvates.

4.6.- Place de l'Yttrium dans la série des terres rares.

La place de l'Yttrium dans la série des terres yttriques n'est pas fixe, elle varie suivant les conditions de l'extraction. Bien qu'on puisse généralement le placer entre l'Erbium et l'Yterbium, son comportement est légèrement différent des autres terres lourdes.

Avec l'augmentation du pourcentage de TBP dans la phase organique, son numéro atomique apparent à tendance à se déplacer de l'Er à l'Yb, son coefficient de partage croît moins vite que celui des autres terres lourdes.

L'augmentation de l'acidité de la phase organique provoque un déplacement de son numéro atomique apparent dans le même sens. Le coefficient de partage décroît légèrement plus vite que celui des autres terres lourdes.

[1] Aerny J., Thèse de doctorat

[2] A.S. Kertes, Y. Marcus, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes Wiley London 1967 p. 430

[3] M.F. Pushlenkof, O.N. Shuvalov, Radiokhimiya 5 536 (1963)

[4] M.F. Pushlenkov, O.N. Shuvalov, Radiokhimiya 5 651 (1963)

[5] K. Schwabe, K. Wiesener, Z. Elektrochem. 68 39 (1962)

[6] D. Dyrssen, Dj. Petkovic, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 1381 (1965)

[7] Dj. Petkovic, in Solvent Extraction Chemistry Ed. Dyrssen Amsterdam 1967

[8] M.F. Pushlenkov, E.V. Komarov, Radiokhimiya 6 426 (1964)

[9] Vdovenko V.M., Kovaleva T.V., Radiokhimiya 7 133 (1965)

[10] Nemodruk A.A., Glukhova L.P., Zh. Neorg. Khim. 8 2618 (1963

[11] Siekerski S., Nukleonika 9 601 (1964)

[12] Afanasiev Y.K., Nikolaev A.V., Koroleva T.I., Radiokhimiya 8 696 (1966)

[13] Fomin V.V., Rudenko T.I., radiokhimiya 7 33 (1965)

[14] Davis W.Jr., Nucl. Sci. Eng. 14 159, 164, 174 (1962)

[15] Apelblat A., Hornik A., in Solvent Extraction Chemistry Ed. Dyrssen Amsterdam 1967

[16] Davis W.Jr., Mrochek J. in Solvent Extraction Chemistry Ed. Dyrssen Amsterdam 1967

[17] Davis W.Jr., Mrocheck J., J. Inorg. Nucl. Chem. 28 2001 (1968)

[18] Siekerski S., J. Inorg. Nucl. Chem. 24 205 (1962)

[19] Michalczyk J., Nukleonika 8 237 (1963)

[20] Rozen A.M., in Solvent Extraction Chemistry Ed. Dyrssen Amsterdam 1967

[21] Healy T.V., Brown P.E., Brit. Rept. AERE C/R 1970 (1956)

[22] Ionov V.P., Tichomirov V.I., Radiokhimiya 5 559 (1963)

[23] Solovkin A.S., Zh. Neorg. Khim. 5 2119 (1960)

[24] Golovatenko R.T., Zh. Neorg. Khim. 8 2395 (1963)

[25] Sato T., J. Inorg. Nucl. Chem. 16 155 (1960)

[26] Brown K.B., USAEC Rept. CF-59-9-85 (1959)

[27] Zolotov Yu.A., Golovanov V.I., in Proceedings of the international solvent extraction conference ISEC 71 London 1971 p. 625

[28] Nikolaev A.V., Sorokina A.A., Doklady. Akad. Nauk. SSSR 129 311 (1959)

[29] Isaac N.M., Fields P.R., Gruen D.M., J. Inorg. Nucl. Chem. 21 152 (1961)

[30] Trigoren A.S., Nucleonika 11 47 (1966)

[31] Alcok K., Grimley S.S., Healy T.V., Mc Kay H.A.C. Trans. Faraday Soc. 52 39 (1956)

[32] Nikolaev A.V., Golentovskaya I.P., Kolesnikov A.A., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk. 1967 153

[33] Van Aartsen J.J., Korvezee A.E., Rec. Trav. Chim. 83 752 (1964)

[34] Burger L.L., Wagner R.M., Chem. Eng. Data Series 3 310 (1958)

[35] Bostian H., Smutz M., J. Inorg. Nucl. Chem. 26 825 (1964)

[36] Higgins C.E., Baldwin W.H., J. Inorg. Nucl. Chem. 24 415 (1962)

[37] Higgins C.E., Baldwin W.H., Soldano B.A., J. Phys. Chem. 63 113 (1959)

[38] Higgins C.E., Baldwin W.H., Anal. Chem. 32 236 (1960)

[39] Burger L.L., Nucl. Sci. Eng. 16 428 (1963)

[40] Marcus Y., J. Phys. Chem. 65 1647 (1961)

[41] Nikolaev A.V., Sinitsyn N.M., Shubina S.M., Zh. Strukt. Khim. 1 319 (1960)

[42] Osipov O.A., Gaivoronski V.I., Shvets A.A., Zh. Neorg. Khim. 8 2190 (1963)

[43] Healy T.V., Mc Kay H.A.C., Rec. Trav. Chim. 75 730 (1956)

[44] Ferraro J.R., Cristallini C., Fox I., J. Inorg. Nucl. Chem. 29 139 (1967)

[45] Healy T.V., Mc Kay H.A.C., Trans. Faraday Soc. 52 633 (1956)

[46] Peppard D.F., Driscoll W.J., Sironen R.J., Mc Carty S., J. Inorg. Nucl. Chem. 4 326 (1957)

[47] Scargill D., Alcok K., Flechter J.M., Hesford E., Mc Kay H.A.C., J. Inorg. Nucl. Chem. 4 304 (1957)

[48] Cuninghame J.C., Scargill P., Willis H.H., AERE C/M 215 (1954)

[49] Robinson F.V., Topp N.E., J. Inorg. Nucl. Chem. 26 473 (1964)

[50] Karraker D.G., in Solvent Extraction Research Wiley London 1969 p. 113

[51] Karraker D.G., J. Inorg. Nucl. Chem. 33 479 (1971)

[52] Siddall T.H., Stewart W.E., Karraker D.G., Inorg. Nucl. Chem. Letters 3 479 (1967)

[53] Peppard D.F., Driscoll W.J., Sironen R.J., Mc Carty S., J. Inorg. Nucl. Chem. 4 326 (1957)

[54] Knapp L.L., Smutz M., Spedding F.H., USAEC Rept. ISC-766 (1956)

[55] Gray J.A., Smutz M., J. Inorg. Nucl. Chem. 28 2015 (1966)

[56] Eremin G.K., Khim. Tekhnol. Redkometal'nogo Syr'ya, Akad. Nauk. SSSR Kol'sk. Filial 1966 80

[57] Eremin G.K., Kamenev A.I., Martynenko L.I., ZH. Neorg. Khim. 6 1487 (1961)

[58] Sharp B.M., Smutz M., USAEC Rept. IS - 780 (1963)

[59] Patkin P.M., Berezhkina V.V., Prutkova N.M., Izv. Timiryazeva Sel'skokhoz. Akad. 1960 (3) 196

[60] Hildebrand I.H., The solubility of non electrolytes Amsterdam 1950

[61] Rieder C., travail de diplôme ICMA Université de Lausanne 1971

[62] Brunisholz G., Collet P., Klipfel L., Roulet R., Rev. Chimie Min. 10 (1973)

[63] Nernst W., Z. Physik. Chem. 8 110 (1891)

[64] Milicevic B., Helv. Chem. Acta 46 1466 (1963)

[65] Kertes A.S., Marcus Y., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes Wiley London 1967 p 463

[66] Kertes A.S., Marcus Y., op. cit. p 464

[67] Hirsbrunner W., Thèse de doctorat Université de Lausanne

[68] Mc Kay H.A.C., Solvent Extraction Chemistry North-Holland Amsterdam 1967 p 189

[69] Brunisholz G., Helv. Chem. Acta 47 14 (1964)